ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

138. BAND, 1./2. HEFT

MIT 50 FIGUREN IM TEXT UND 1 FARBENTAFEL



LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1928

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 138

MIT 135 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG 1928 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Marti

S. Ro

Manfr

Georg-

John

J. Tra

J. Tra
Carl B

R. Wi

G. BAKE

Druck

L. J. W

A. L. T

A. L. T

W. A. F

W. A.

A. Fru

W. A.

W. A.

E. H. F

P. W. DA

FRITZ WI

Druck

Inhalt von Band 138.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Oktober 1928. Seite

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im November 1928.

Bücherschau.

M. F. M.

Seite

Heft 5.

Ausgegeben im Dezember 1928.

Heft 6.

Ausgegeben im Dezember 1928.

Bücherschau.

Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Kautschuks.

Von

Martin Ruhemann und **Franz Simon.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 28.)

1. Einleitung.

Auf die Beziehungen zwischen unterkühlten Flüssigkeiten und amorphen festen Körpern hat zuerst TAMMANN[1]) hingewiesen. Er hat auch an Hand von Viskositätsmessungen gezeigt, dass der Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum „Glas“ nicht durchweg kontinuierlich verläuft. Die Flüssigkeit wird zwar zunächst bei fortgesetzter Abkühlung allmählich zäher, der eigentliche Übergang in den Glaszustand findet aber innerhalb eines nur wenige Grade umfassenden Temperaturintervalls statt, oberhalb dessen wir es unzweifelhaft mit einer zähen Flüssigkeit zu tun haben, und unterhalb dessen der Körper glashart ist.

SIMON[2]) hat nun vor kurzem gezeigt, dass die spezifische Wärme des unterkühlten Glycerins in dem Temperaturgebiet, in dem das Hartwerden der Substanz eintritt, eine Anomalie aufweist, indem sie hier mit fallender Temperatur viel schneller abfällt als in den benachbarten Gebieten. Eine ähnliche Erscheinung wurde bei Äthyl- und Propylalkohol von GIBSON, PARKS und LATIMER beobachtet[3]). Die Anomalie in der spezifischen Wärme ist beim Glycerin mit einer ganz analogen Anomalie in der Dielektrizitätskonstante verbunden[4]). Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft amorpher Körper handelt[5]).

Die nach vielen Richtungen auseinander strebenden Ansichten verschiedener Forscher über die Zusammensetzung der Kautschuksubstanz stimmen darin überein, dass mindestens ein Bestandteil dieses Körpers als amorph bezeichnet wird. Die folgenden Untersuchungen wurden zunächst deshalb angestellt, um die an Hand von

---

[1]) TAMMANN, Z. Elektrochem. **10**, 532. 1904. [2]) F. SIMON, Ann. Phys. **68**, 241. 1922. F. SIMON und F. LANGE, Z. Physik **38**, 227. 1926. [3]) J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1542. 1920. [4]) J. DEWAR und J. A. FLEMING, Proc. Royal Soc., London **61**, 324. 1897. **62**, 257. 1898. [5]) Für die molekulare Deutung siehe F. SIMON und F. LANGE, loc. cit.

Glycerin usw. gewonnenen Aufschlüsse über das Verhalten amorpher Körper zu erweitern. Die Versuche haben jedoch noch etliche weitere Ergebnisse gezeitigt, die im folgenden dargestellt werden sollen.

Es wurde zunächst beabsichtigt, die Untersuchungen vor der Veröffentlichung erst soweit fortzusetzen, bis eine mehr oder weniger vollständige Theorie des Wesens der Kautschuksubstanz angegeben werden konnte. Hierzu müsste aber noch eine sehr grosse Anzahl von Versuchen angestellt werden, und da ausserdem vor kurzem Le Blanc und Kröger[1]) die spezifischen Wärmen einer Reihe von Proben untersucht und auch einige theoretische Überlegungen daran geknüpft haben, erscheint eine Mitteilung zur Zeit für angebracht.

Die Ergebnisse der Untersuchung über die spezifische Wärme liessen es wünschenswert erscheinen, noch weitere physikalische Eigenschaften des Kautschuks zu studieren. Bei einer Reihe von Proben wurde der Ausdehnungskoeffizient dilatometrisch bestimmt, sowie eine Anzahl von Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Die Röntgenbilder wurden zum grossen Teil von Herrn Dr. O. Blüh aufgenommen, dessen Ergebnisse hier mitverwertet wurden.

2. Die Apparate.

a) Spezifische Wärmen.

Der Apparat, der zur Bestimmung der spezifischen Wärmen verwendet wurde, war eine Abart des Vakuumkalorimeters, der in Anbetracht der zahlreichen notwendigen Messreihen besonders stabil gebaut und leicht zu bedienen war und im übrigen ein praktisch adiabatisches Arbeiten gestattete. Er wird demnächst in dieser Zeitschrift eingehend beschrieben werden.

b) Das Dilatometer

bestand aus einem etwa 15 cm^3 fassenden Glasgefäss, das an einem Ende mit einem 15 mm weiten Schliff verschliessbar war, und am anderen Ende in einer 1 mm weiten und 70 cm langen Glaskapillare mündete, die oben mit einem Hahn versehen war. Das Gefäss wurde zunächst mit kleingeschnittenem Kautschuk möglichst vollgepackt. Darauf wurde der Schliff eingesetzt und das Dilatometer durch die Kapillare mehrere Stunden evakuiert. Sodann wurde in das evakuierte Gefäss soviel Quecksilber hineingelassen, dass die Kapillare bei Zimmer-

[1]) Le Blanc und Kröger, Z. Elektrochem. 34, 241. 1928.

temperatur etwa drei Viertel voll stand. Der Hahn wurde dann unter Vakuum geschlossen, um durch den Unterdruck im Innern des Gefässes ein Hinaustreiben des Schliffes zu verhindern. Gefäss und Kapillare waren so dimensioniert, dass bei einer Abkühlung auf etwa $-30°$ das Quecksilberniveau bis an das untere Ende der Capillare gesunken war. Das Dilatometer wurde zusammen mit einem geeichten Quecksilberthermometer in ein Dewargefäss gestellt, in dem sich Toluol befand, das durch Einschütten von etwas fester Kohlensäure auf die gewünschte Temperatur gebracht war. Ein kleiner Tauchsieder erwärmte das Toluol im Laufe von etwa 4 Stunden auf $+20°$, wobei durch fortwährendes Rühren für möglichst guten Temperaturausgleich gesorgt wurde. Gleichzeitig mit dem Thermometer wurde an einer hinter der Kapillare angebrachten Skala der Stand des Quecksilbers beobachtet, und die sich so ergebenden Werte als Funktion der Temperatur aufgetragen.

c) Die Röntgenaufnahmen.

Die Debyekamera war dieselbe wie die von SIMON und VOHSEN bei ihren Untersuchungen über die Kristallstruktur der Alkalimetalle benutzte, und ist von diesen an anderer Stelle[1]) ausführlich beschrieben worden. Da uns weniger an der Bestimmung der etwaigen Struktur lag als daran festzustellen, ob überhaupt Interferenzen auftreten, wurde im allgemeinen mit spaltförmiger Blende gearbeitet. Nur gelegentlich bei der Untersuchung des „gereckten" Kautschuks (siehe Abschnitt 7) wurde eine Punktblende verwendet.

3. Die Anomalie in der spezifischen Wärme im Gebiet des Hartwerdens der Substanz.

a) Natürlicher Kautschuk.

Untersucht wurde zunächst unvulkanisierter natürlicher Rohkautschuk in der Form, die als Smoked Sheet bezeichnet wird. Die Proben wurden uns von Herrn Dr. HOCK freundlichst zur Verfügung gestellt, und zwar im Rohzustand, und durch Extraktion mit Aceton entharzt. Sie wurden zum besseren Wärmeausgleich kleingeschnitten in das Kalorimeter gebracht. Die einzelnen Proben wiesen keine bemerkenswerten Unterschiede auf.

[1]) Z. physikal. Chem. **133**, 165. 1928.

Vorbereitende Dehnungsversuche ergaben, dass zwischen Zimmertemperatur und —50° der Dehnungsgrad bei gleichbleibender Belastung annähernd proportional der Temperatur abnimmt. Trägt man

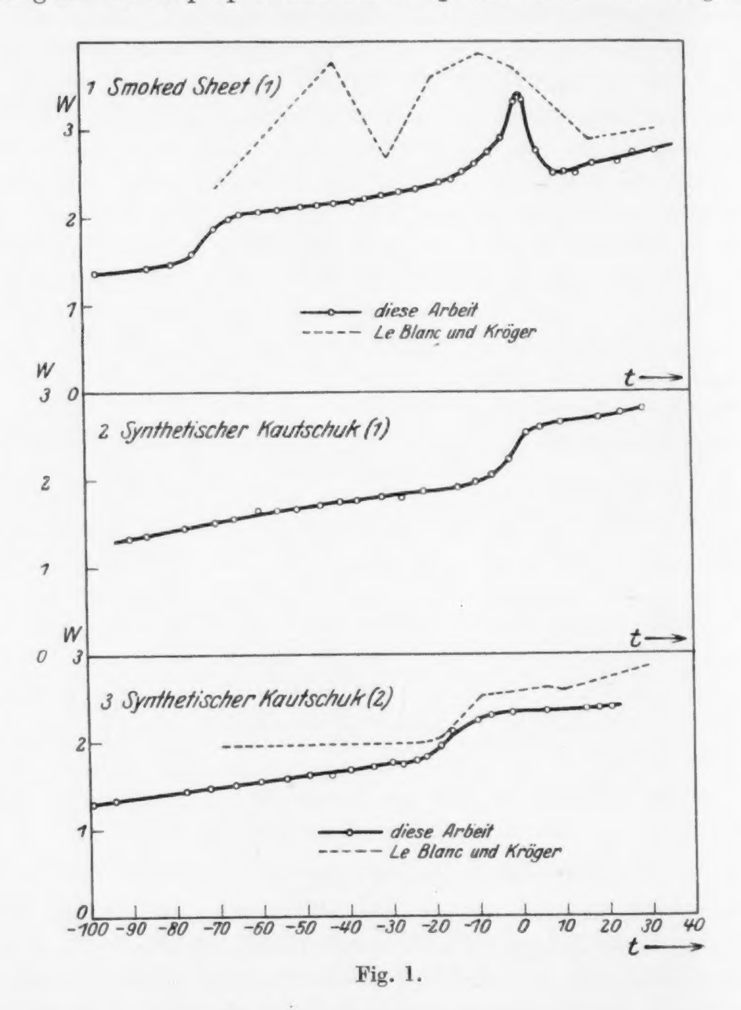


Fig. 1.

den Dehnungsgrad als Funktion der Temperatur auf, so ergibt sich in erster Näherung eine gerade Linie, deren Verlängerung bei etwa —80° die Temperaturachse schneidet. Man kann somit schliessen, dass bei dieser Temperatur die Dehnbarkeit auf Null oder zum mindesten auf einen grössenordnungsmässig kleineren Wert herabge-

sunken ist. Es lag nun nahe anzunehmen, dass diese Änderung in den elastischen Eigenschaften des Kautschuks mit dem Übergang in den Glaszustand zusammenfällt. Die Untersuchungen der spezifischen Wärme wurden also bei —100° begonnen, einer Temperatur, die mit abgepumpter Kohlensäure leicht erreichbar ist.

Das Ergebnis der Messungen wird auf der Fig. 1, Kurve 1, wiedergegeben. Als Ordinate ist die Wärmekapazität aufgetragen für das mittlere Grammatom[1]) von C_5H_8. Bezeichnet also C die spezifische Wärme, so ist $W = C \cdot \frac{68}{13}$. Wie ein Vergleich mit der Glycerinkurve zeigt[2]), ist das Verhalten hier durchaus analog, wenn auch weniger stark ausgeprägt. Zwischen —80° und —65° steigt die spezifische Wärme steil an, um dann etwa die frühere Neigung wieder zu erhalten. Auf die weitere Anomalie in der Kurve 1 kommen wir gleich zurück.

b) Synthetischer Kautschuk.

Wir untersuchten ferner zwei Proben von synthetischem Kautschuk, und zwar Methylkautschuk : H und Methylkautschuk : W „glasige Form“.

Die Proben wurden uns von Herrn Prof. Eggert in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

Diese Substanzen sind bereits bei —15° kaum dehnbar. Der Übergang in den Glaszustand findet also bei wesentlich höheren Temperaturen statt als beim natürlichen Kautschuk. Dementsprechend ist auch die Anomalie in der spezifischen Wärme nach höheren Temperaturen verschoben. Sie tritt hier bei den beiden äusserlich sehr verschiedenen Präparaten, wie aus den Kurven 2 und 3 der Fig. 1 ersichtlich, etwa zwischen —12° und +5° beim H-Kautschuk bzw. zwischen —22° und —5° beim W-Kautschuk auf.

Wir können es somit als erwiesen ansehen, dass diese Anomalie mit dem Hartwerden der Substanz zusammenhängt und eine allgemeine Eigenschaft des amorphen Zustands darstellt. Wir wollen sie in Zukunft als die Anomalie α bezeichnen.

---

[1]) Diese Einheit wurde in Anlehnung an die Messungen der Molwärmen gewählt; richtiger wäre die Bezugnahme auf 1 g wegen der unbekannten Mengen von Verunreinigungen, welche der Kautschuk enthält. [2]) F. Simon und F. Lange, loc. cit.

4. Die Anomalie in der Nähe von 0° C.

a) Die spezifische Wärme.

Beim natürlichen Kautschuk trat in der Nähe von —10° eine Anomalie der Form α, wie zu erwarten, nicht auf. Dagegen fanden wir eine andere Anomalie, die anscheinend nichts mit α zu tun hat, und die wir im folgenden mit β bezeichnen wollen. Bei etwa —20° beginnt die spezifische Wärme etwas schneller mit der Temperatur anzusteigen als zuvor. Der Anstieg wird dann allmählich immer steiler,

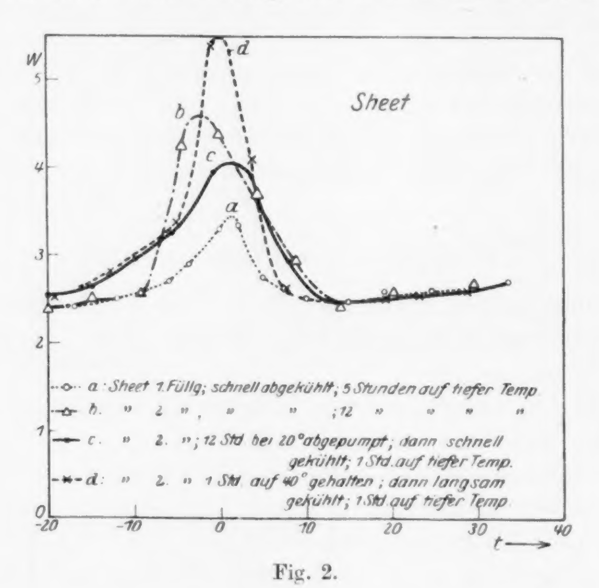


Fig. 2.

und die Kurve bildet bei etwa 0° eine mehr oder weniger scharf ausgeprägte Spitze, um dann wieder im Laufe von 10 bis 15 Grad etwa den normalen Wert anzunehmen.

Im Gegensatz zu α ist diese Anomalie β nicht streng reproduzierbar. Je nach der Geschwindigkeit des Heraufheizens, sowie der vorangegangenen Abkühlung verläuft die Kurve steiler oder flacher. Auch die Energie, d. h. also der Flächeninhalt der Kurve war bei verschiedenen Messungen verschieden. Der Mittelwert beträgt bei Smoked Sheet etwa 2 cal pro Gramm Kautschuk. Die Fig. 2 zeigt eine Anzahl der erhaltenen Kurven.

Angesichts der Lage von β unmittelbar am Eispunkt lag es nahe anzunehmen, dass wir es mit freiem Wasser zu tun haben, und dass

also lediglich die Schmelzwärme des Eises gemessen wurde. Eine einfache Rechnung zeigt, dass in 1 g Kautschuk 0·02 g Wasser enthalten sein müsste, also 2%, um die beobachtete Schmelzwärme zu erklären. Dies ist, wie uns einstimmig von Kautschukfachleuten mitgeteilt wird, nicht sehr wahrscheinlich. Gegen diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass 5stündiges Evakuieren des Kautschuks bei Zimmertemperatur sowie bei $+30°$ eine kaum merkliche Änderung von β hervorrief. Wir haben aber noch einen weiteren Versuch angestellt, um die Gegenwart von Wasser nachzuweisen:

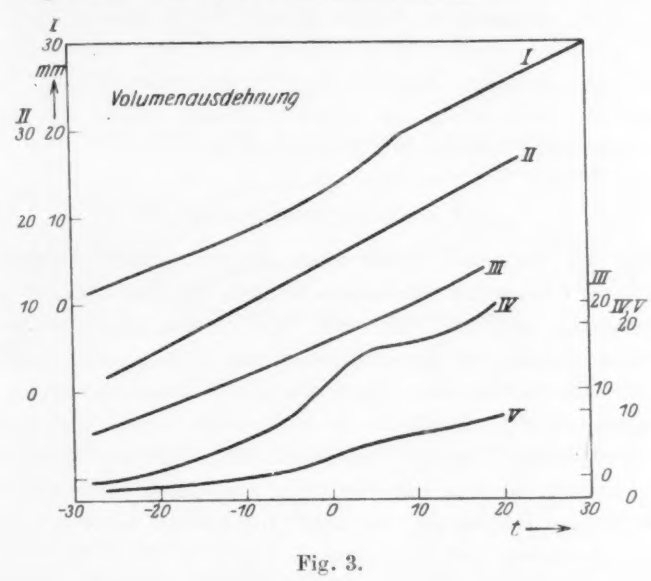


Fig. 3.

b) Der Ausdehnungkoeffizient.

1 g Eis erleidet beim Schmelzen eine Volumabnahme von 0·09 cm³. Handelt es sich also in der Tat um freies Wasser, so müsste der Ausdehnungskoeffizient unseres Kautschuks bei Überschreiten des Eispunktes eine entsprechende Unstetigkeit aufweisen. Der Ausdehnungskoeffizient wurde dilatometrisch auf die in Abschnitt 2 beschriebene Art gemessen. Das Ergebnis zeigt Fig. 3, Kurve I, bei der die Ausdehnung des Quecksilbers bereits abgezogen ist. Wie man sieht, bleibt der Ausdehnungskoeffizient von $-30°$ bis $-10°$ konstant, um dann bis etwa 0° etwas zu wachsen. Von hier bis $+8°$ ist wieder keine Änderung nachzuweisen. Bei dieser Temperatur wird dann ein etwas

kleinerer konstanter Wert angenommen. Von einem Abfall des Ausdehnungskoeffizienten in der Nähe des Eispunktes war nichts zu merken. Wäre unsere Annahme richtig, so müsste das Quecksilberniveau um 13 mm sinken. Ein solches Verhalten könnte nicht der Beobachtung entgehen.

Die Anomalie β kann also kaum durch das Vorhandensein von freiem Wasser erklärt werden. Wir könnten allerdings annehmen, dass das Wasser sich nicht im gewöhnlichen Sinne frei im Kautschuk befindet, sondern irgendwie etwa chemisch gebunden ist. In dem Falle ist aber nicht einzusehen, warum gerade bei 0° eine Schmelzwärme eintritt. — Eine weitere Möglichkeit wäre die, dass das Wasser zwischen den einzelnen Kautschukpartikeln eingeschlossen ist ohne die Zwischenräume völlig zu erfüllen. Dann würde die Volumabnahme nicht nach aussen hin bemerkbar sein.

c) Die Röntgenaufnahmen.

Sollte die Anomalie β auf einen Schmelzprozess zurückführbar sein, wobei wir zunächst offenlassen können, ob Eis oder eine sonstige Verunreinigung oder ein Teil der eigentlichen Kautschuksubstanz schmilzt, so haben wir das Auftreten von Röntgeninterferenzen zu erwarten. Wir haben also einen dünnen Kautschukstreifen in der Debyekamera (siehe Abschnitt 2) untersucht, und zwar einmal bei Zimmertemperatur, ein andermal bei —60°. Die beiden Aufnahmen waren identisch; es trat nur die allen amorphen Substanzen eigentümliche diffuse Bande auf, die beim Kautschuk schon von anderen Forschern gefunden und ausgemessen wurde[1]). Auf Grund der beim sogenannten „gefrorenen“ Kautschuk erzielten Ergebnisse (siehe Abschnitt 6) können wir mit einiger Sicherheit behaupten, dass eine Kristallisation bzw. ein Schmelzen der Kautschuksubstanz hier nicht eingetreten ist. Die ganz geringen Spuren von Eis, die infolge der hohen Schmelzwärme bei der Bestimmung der spezifischen Wärme beobachtbar wären, würden allerdings kaum genügen, um Röntgeninterferenzen zu verursachen.

Wir können noch nicht mit vollkommener Sicherheit behaupten, dass die Anomalie nicht durch die etwa 5% betragenden Verunreinigungen hervorgerufen wird, jedoch müssen wir sie vorläufig aus Mangel an

[1]) I. R. Katz, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. IV, 154. 1925. E. A. Hauser und P. Rosbaud, Kautschuk. Heft 1. Januar 1927.

Beweisen für das Gegenteil dem Kautschuk selber zuschreiben, besonders da, wie später gezeigt werden soll, die Vorbehandlung des Kautschuks von Einfluss ist (für eine mögliche Erklärung siehe Abschnitt 9).

5. Patentgummi und Vulkanisat.

Um die Anomalien α und β an Hand weiterer Beispiele zu studieren, wurden noch andere Kautschukproben untersucht.

Patentgummi wird aus gereinigtem Rohkautschuk in folgender Weise hergestellt. Der Kautschuk wird mastiziert und in Blöcke gepresst. Nachdem er dann während einiger Tage bei etwa —15° einem

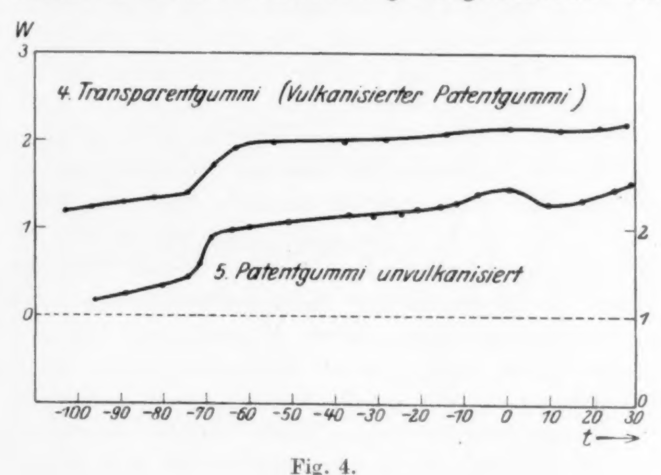


Fig. 4.

Druck von 150 Atm. ausgesetzt war, werden die dünnen Häute abgeschnitten, die als Patentgummi in den Handel kommen. Die als Transparentgummi bekannte Form ist ein Vulkanisat des Patentgummis. Der unvulkanisierte Patentgummi wurde uns in „gefrorenem“ Zustand (siehe Abschnitt 6) von der Continental Caoutschouc- und Guttapercha-Compagnie in Hannover freundlichst zugeschickt.

Die spezifischen Wärmen dieser Substanzen sind in der Fig. 4, Kurve 4 und 5, die Volumausdehnung in der Fig. 3, Kurven II und III, eingezeichnet. Wir sehen, dass die Anomalie α unverändert geblieben, β jedoch fast völlig verschwunden ist. Von —60° aufwärts ändert sich die spezifische Wärme nur äusserst langsam mit der Temperatur. In der Nähe von 0° zeigt das unvulkanisierte Produkt eine unbeträchtliche und im übrigen schlecht reproduzierbare Erhöhung. Die beiden

Ausdehnungskoeffizienten sind im wesentlichen identisch; in der Nähe des Eispunktes steigt III ganz wenig, um dann einen konstanten Wert bis Zimmertemperatur beizubehalten.

Ein Vulkanisat des nichtmastizierten Kautschuks ist noch nicht untersucht worden, so dass wir über den Einfluss der Vulkanisation auf die Anomalie β vorläufig keine weiteren Angaben machen können.

6. Der „gefrorene" Kautschuk.

a) Die spezifische Wärme.

Lässt man unvulkanisierten Kautschuk längere Zeit — am besten einige Monate — bei Kellertemperaturen im Dunkeln lagern, so tritt eine durchgreifende Änderung der optischen und elastischen Eigenschaften ein. Der Kautschuk wird undurchsichtig und opalescierend. Zugleich nimmt die Dehnbarkeit stark ab und die Substanz erhält einen lederartigen Charakter. Bei Erwärmung auf Zimmertemperatur nimmt der Kautschuk allmählich seine alte Gestalt wieder an. Beim Eintauchen in Wasser von etwa 30° tritt die Änderung fast momentan ein.

Während der gewöhnliche Kautschuk, wie oben bemerkt, in der Debyekamera nur die für amorphe Körper charakteristischen diffusen Banden zeigt, fanden KATZ[1]) sowie HAUSER und ROSBAUD[2]) bei diesem sogenannten „gefrorenen" Kautschuk stark ausgeprägte Debye-Scherrerringe, welche auf das Vorhandensein einer regellos verteilten kristallinen Phase schliessen lassen. Da das Verschwinden der optischen und elastischen Eigentümlichkeiten mit dem Verschwinden der Röntgeninterferenzen zusammenfällt, lag es nahe, in diesem Temperaturgebiet eine Schmelzwärme zu erwarten[3]).

Die spezifischen Wärmen von „gefrorenem" Sheet und „gefrorenem" Patentgummi wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in der Fig. 5, Kurven 6 und 8, wiedergegeben. Ausser den Anomalien α und β, letztere nach tieferen Temperaturen zu verschoben und etwas abgeschwächt, erscheint in der Tat ein sehr stark ausgeprägtes Maximum in der Nähe von +25° bzw. +17°. Der Energieinhalt dieser Anomalie, die wir γ nennen wollen, betrug beim Sheet etwa 4 cal, beim Patentgummi 6 cal pro Gramm Kautschuk. Durch vorsichtiges Erwärmen der beiden Substanzen, indem die Temperatur mit ungefähr derselben

---

[1]) I. R. KATZ, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 4, 161, 162. Berlin 1925.
[2]) HAUSER und ROSBAUD, loc. cit. [3]) Siehe L. HOCK, Kolloid-Ztschr. 35, 40. 1924 und L. HOCK und P. SIEDLER, Kautschuk. Oktober 1925.

Geschwindigkeit stieg, wie beim Hochheizen im Calorimeter, stellten wir fest, dass das Verschwinden der Opalescenz tatsächlich bei 18° bzw. 25° eintrat. Wir haben also jeden Grund, γ als Schmelzwärme einer kristallisierten Phase anzusehen.

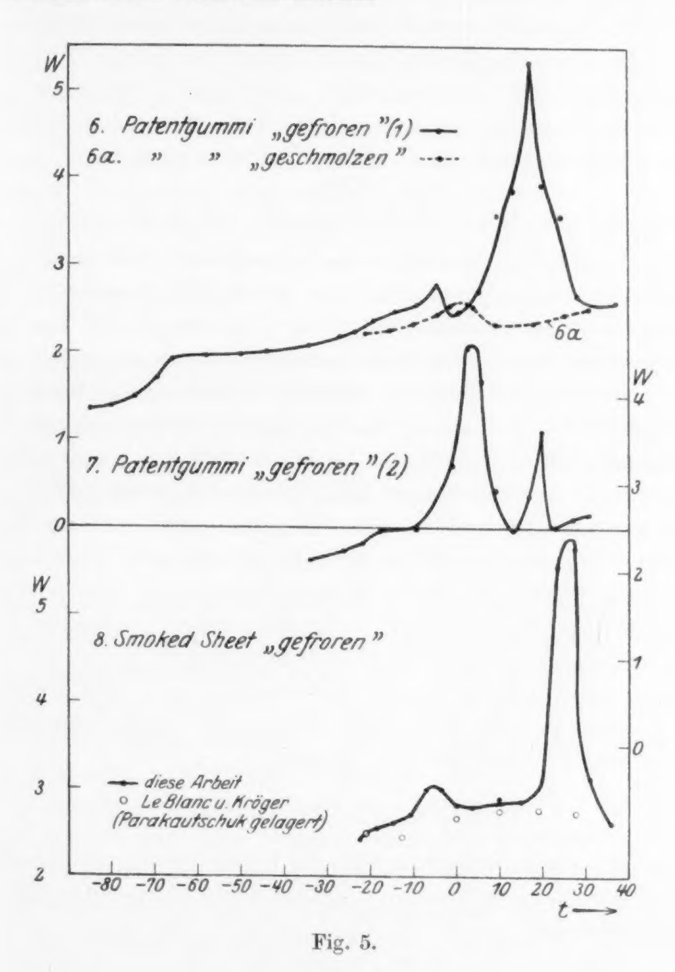


Fig. 5.

Der Apparat war nicht geeignet, Versuche bei höherer Temperatur als etwa 35° vorzunehmen. Bei dieser Temperatur war die Anomalie γ bereits vorüber. Wir kühlten darauf den Kautschuk wieder ab und bestimmten die spezifischen Wärmen von neuem. In beiden Fällen war γ verschwunden und β hatte, wie die Kurve 6a zeigt, seine frühere

Gestalt wieder angenommen. Die Anomalie α verlief bei den „gefrorenen“ Substanzen wesentlich flacher als bei den „geschmolzenen“.

Die grössten Schwierigkeiten bereitete die Anomalie β, die, wie bereits gesagt, schlecht reproduzierbar war, und dazu bei den „gefrorenen“ Präparaten schwer von γ zu trennen. Dass β und γ nicht voneinander unabhängig sein können, zeigt die Kurve 7 der Fig. 5, welche die spezifische Wärme einer „gefrorenen“ Patentgummiprobe darstellt. Im Gegensatz zu allen anderen Versuchen am selben Material ist hier β ungewöhnlich gross, während γ recht klein ist.

b) Der Ausdehnungskoeffizient.

Das abweichende Verhalten des „gefrorenen“ Kautschuks gegenüber dem „geschmolzenen“ Produkt drückt sich besonders deutlich im Ausdehnungskoeffizienten aus. Fig. 3, Kurve III, IV und V, zeigt die Volumausdehnung von Patentgummi, und zwar bezieht sich die Kurve V auf den „gefrorenen“ Zustand. Die Neigung der Kurve ist im Vergleich zu den anderen Ausdehnungskurven sehr schwach, d. h. der Ausdehnungskoeffizient sehr klein. Im übrigen steigt er langsam bis etwa —4°, um dann eine Kleinigkeit abzufallen und von etwa +5° an konstant zu bleiben. Die Substanz wurde nach der Messung über Nacht bei etwa +16° im Dilatometer gelassen und darauf die Beobachtung wiederholt. Es ergab sich die Kurve IV. Sie verläuft viel steiler als V. Offenbar hat der „Schmelzvorgang“ eingesetzt, ist aber noch nicht beendet, wie die Unregelmässigkeiten zeigen. Erst nach einer weiteren Nacht, in der die Substanz bei +18° im Dilatometer verblieb, ergab sich die Kurve III, welche die Volumausdehnung des „geschmolzenen“ Patentgummis darstellt.

c) Die Röntgenaufnahmen

zeigten neben einer schwachen diffusen Bande eine grosse Anzahl von Linien. Die deutlichsten hatten folgende Abstände von der Mitte bzw. Abbeugungswinkel:

A	1·25 cm	19°
B	1·05 „	16°
C	0·85 „	13°.

Wir haben Aufnahmen bei —70°, —10° und +10° gemachte, konnten jedoch keine Temperaturabhängigkeit in der Lage oder Intensität der Linien beobachten.

7. Der gereckte Kautschuk.

Wird ein Streifen unvulkanisierter Kautschuk bei Zimmertemperatur bis kurz vor die Bruchgrenze gedehnt, so zieht er sich bei der Entspannung sofort fast auf seine ursprüngliche Länge zusammen. Nur eine unbedeutende permanente Dehnung bleibt erhalten. Wird jedoch die Dehnung bei etwas erhöhter Temperatur — etwa 40° — vollzogen, und der Streifen im gedehnten Zustand auf Zimmertemperatur abgekühlt, so treten die charakteristischen Änderungen in dem optischen und mechanischen Verhalten auf, die für den sogenannten „gereckten" Kautschuk eigentümlich sind[1]).

In der Debyekamera ergibt der gereckte Kautschuk scharfe Punktinterferenzen, die auf eine geordnete Struktur schliessen lassen[2]).

Die Röntgeninterferenzen, sowie die äussere Ähnlichkeit des gereckten mit dem „gefrorenen" Kautschuk lassen die Annahme berechtigt erscheinen, dass wir es auch hier mit einer kristallisierten Phase zu tun haben, die einen mehr oder weniger bestimmten „Schmelzpunkt" besitzt, der allerdings gegenüber dem des „gefrorenen" Kautschuks nach höheren Temperaturen zu verschoben ist. Entsprechend wäre auch an dieser Stelle eine „Schmelzwärme" zu erwarten[3]).

a) Die spezifischen Wärmen.

Eine systematische Untersuchung der spezifischen Wärme des gereckten Kautschuks in ihrer Abhängigkeit vom Reckungsgrad und von der Recktemperatur ist noch nicht durchgeführt worden. Wie wir hören, beabsichtigen Le Blanc und Kröger dieses Gebiet eingehend zu behandeln. Es wurden hier nur einige Stichproben gemacht, die im folgenden wiedergegeben werden.

1. Zunächst wurde ein Sheet untersucht, der bei 55° um 500% gereckt worden war. Das Ergebnis zeigt Fig. 6, Kurve 9. Die Anomalie α (in der Figur nicht angegeben) war auffallend flach. β ist nach höheren Temperaturen verschoben; das Maximum liegt jetzt bei + 10°. Von einer „Schmelzwärme" fehlt bis 35° jede Spur. Dementsprechend stellte sich beim Öffnen des Kalorimeters heraus, dass der Kautschuk noch genau so weisslich opalescierend war wie vor dem Versuch. Der „Schmelzpunkt" war also noch nicht erreicht.

---

[1]) Siehe etwa H. Feuchter, Kautschuk. Heft 11, S. 262. November 1926.
[2]) Hauser und Rosbaud, loc. cit. I. R. Katz, loc. cit. [3]) L. Hock, loc. cit. L. Hock, Z. Elektrochem. **31**, 404. 1925.

2. Beim zweiten Versuch wurde der Kautschuk bei 35° auf 350% gereckt und nur bei den höheren Temperaturen gemessen. Es ergab sich die Kurve 10. Das Maximum von β lag bei etwa $+8°$. Zwischen $+22°$ und $+27°$ begann abermals die spezifische Wärme zu steigen. Vermutlich handelte es sich um den Anfang einer „Schmelzwärme". Die Messung wurde unterbrochen und das Kalorimeter sofort auf $-50°$ wieder abgekühlt. Als die Messung wiederholt wurde, ergab sich die Kurve 11. Das Maximum von β war auf $-2°$ zurückgegangen, und erst bei etwa $+35°$ begann die spezifische Wärme wieder zu wachsen. Ein wesentlicher Teil des „Schmelzprozesses" hatte wahrscheinlich stattgefunden. Beim Öffnen des Kalorimeters hatte der Kautschuk seine elastischen Eigenschaften weitgehend zurückgewonnen, war aber noch ziemlich getrübt.

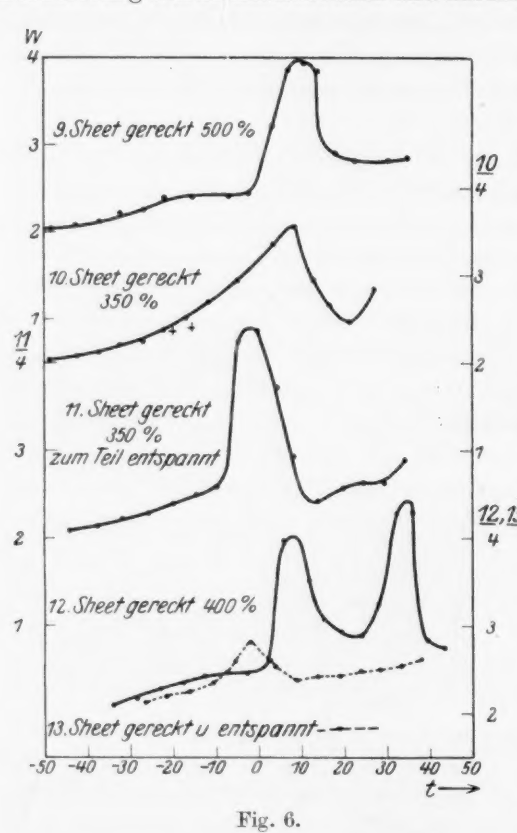


Fig. 6.

3. Eine Probe Sheet wurde bei 35° auf 400% gereckt, und die spezifische Wärme bis $+43°$ gemessen. Das Ergebnis wird durch die Kurve 12 wiedergegeben. Das Maximum von β liegt bei $+7{\cdot}5°$. Bei etwa $+25°$ biegt die Kurve wieder um und erreicht bei 34° ein weiteres scharfes Maximum. Die Anomalie scheint bei 43° fast vorüber zu sein. Ihr Flächeninhalt beträgt 2·4 cal pro Gramm Kautschuk. Nach darauffolgender Abkühlung erhielten wir eine Kurve der Form 1 (Kurve 13). Das Maximum von β liegt bei 0°. Bis 35° ist keine weitere Anomalie erkennbar. Der dem Kalorimeter entnommene Kautschuk erwies sich als vollkommen klar und elastisch.

Es liegt nahe, die so erhaltene „Schmelzwärme" mit den beim „gefrorenen" Kautschuk beobachteten Effekt γ in Parallele zu setzen.

b) Die Debye-Scherrerbilder

zeigten wieder eine Anzahl von scharfen Interferenzlinien, deren Intensität mit dem Reckungsgrad zunahm. Die beim „gefrorenen" Kautschuk gefundenen Linien A und C traten wieder am stärksten hervor, während die Linie B verschwunden war. Eine Aufnahme mit Punktblende zeigte sehr deutliche, regelmässig verteilte Punktinterferenzen.

8. Die Total-, Gel- und Solkautschuke von Pummerer.

Vor kurzem gelang es Pummerer und Pahl[1]) aus ihrem alkaligereinigten „Totalkautschuk" zwei Fraktionen zu isolieren, einen in Äther löslichen Anteil, den sie als Solkautschuk, und einen unlöslichen, den sie als Gelkautschuk bezeichneten.

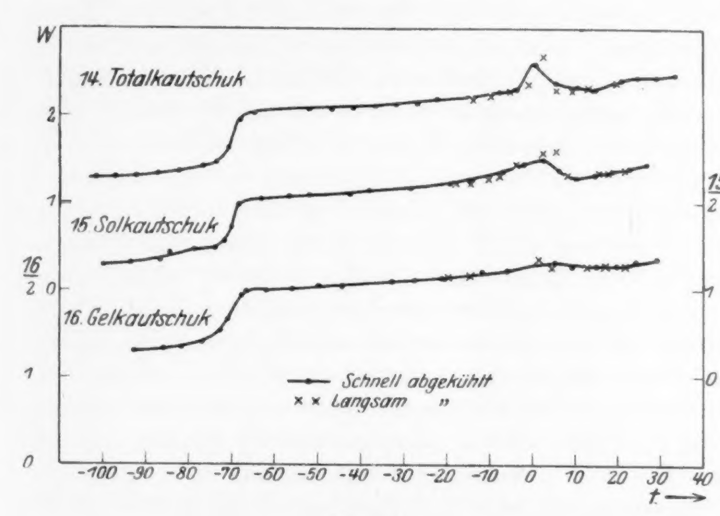


Fig. 7.

Da die Zweiphasentheorien des Kautschuks sich als sehr fruchtbar erwiesen hat, war es wichtig festzustellen, inwieweit durch die Gewinnung von Gel- und Solkautschuk eine Trennung der Phasen erfolgt ist. Prof. Pummerer war so freundlich, uns Proben der drei fraglichen

[1]) Pummerer und Pahl, Chem. Ber. **60** II, 2152. 1927.

Substanzen zu überlassen, deren spezifische Wärmen wir in dem uns interessierenden Gebiet untersuchten. Das Ergebnis zeigt die Fig. 7, Kurve 14, 15 und 16. Wie wir sehen, sind die Unterschiede in den drei Kurven gering. Beide Anomalien α und β traten, wenn auch in verschiedenem Umfange, auf. Wesentlich erscheint, dass α beim Solkautschuk am steilsten, beim Gelkautschuk wesentlich flacher ist, während der Flächeninhalt von β beim Solkautschuk am grössten, beim Gelkautschuk am kleinsten ist. Eine Untersuchung der Pummererkautschuke im „gefrorenen" und gereckten Zustande konnte bisher nicht erfolgen. Es wurde lediglich festgestellt, dass der Solkautschuk, schon nachdem er wenige Tage auf Eis gelagert hatte, das opalescierende Aussehen des „gefrorenen" Kautschuks annahm.

9. Diskussion der Ergebnisse.

In den Fig. 1 und 5, Kurve 1, 3 und 8 sind die Werte von Le Blanc und Kröger (loc. cit.) eingetragen, soweit sie mit unseren Ergebnissen vergleichbar sind. Le Blanc und Kröger haben nicht Smoked Sheet, sondern Parakautschuk untersucht, ein Produkt, dessen elastische Eigenschaften von denen des Sheet etwas abweichen. Es ist aber nicht anzunehmen, dass die beiden Sorten sich wesentlich verschieden verhalten. Man würde höchstens erwarten, dass sich die Lage der Anomalien etwas verschieben würde. Wie aus den Figuren ersichtlich, stimmen unsere Ergebnisse beim Naturkautschuk durchaus nicht mit denen von Le Blanc und Kröger überein. Insbesondere beim „gelagerten" Parakautschuk ist weder β noch γ zu erkennen. Nur beim synthetischen Kautschuk ist wenigstens qualitative Übereinstimmung vorhanden; doch hier erscheint uns die Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Wärme zwischen —70° und —25° äusserst unwahrscheinlich. Leider verbietet die geringe Anzahl der von Le Blanc und Kröger gemessenen Punkte, die gegenüber unseren Resultaten bestehenden Unterschiede zu erklären.

Wir wollen nun kurz die Frage behandeln, was wir aus den hier beschriebenen Versuchen schliessen können und insbesondere inwieweit unsere Ergebnisse sich in die zur Zeit herrschenden Auffassungen einfügen lassen. Nach der von Wolfgang Ostwald[1]) vertretenen und durch die Latexuntersuchungen von Freundlich und Hauser[2]) be-

[1]) Wolfgang Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. S. 261ff. Dresden 1927. [2]) Freundlich und Hauser, Zsigmondy-Festschrift, Kolloid-Ztschr. **36**. April 1925.

stätigten Auffassung ist der Kautschuk ein Isokolloid, dessen Bestandteile sich chemisch nur im Polymerisationsgrad, mechanisch im wesentlichen in der Viskosität unterscheiden. FREUNDLICH und HAUSER fanden, dass der Hevealatex aus birnenförmigen Partikeln besteht, deren äussere Haut sehr zäh ist und eine weniger zähe Innenflüssigkeit enthält. Wir haben uns voraussichtlich den Kautschuk als eine dichte Packung solcher Partikel vorzustellen, deren Dimensionen jedoch wesentlich kleiner sind als beim Latex.

Der Umstand, dass Kautschuk unter gewissen Bedingungen Röntgeninterferenzen aufweist, zusammen mit dem Auftreten der Anomalie α bei sämtlichen untersuchten Kautschukproben führte uns zunächst zu der Ansicht, dass die eine Phase des Kautschuks kristallisierbar sei, während die andere dauernd amorph bleiben sollte. Das Verhalten des „ungefrorenen" und ungedehnten Produkts, insbesondere das Fehlen von Interferenzen beim schnell abgekühlten Kautschuk, zeigte, dass beide Phasen unter Umständen beliebig weit unterkühlbar sind. Die Anomalie β konnte nicht als „Schmelzwärme" gedeutet werden und wir haben bisher keinen stichhaltigen Grund anzunehmen, dass ein Teil reversibel kristallisiert. Erst das Verhalten des „gefrorenen" und gereckten Kautschuks scheint die Annahme einer kristallisierbaren Phase zu stützen. Hier haben wir die Erscheinung γ, die sich bei zunehmender Reckung nach höheren Temperaturen zu verlagert. Nun hat KATZ[1]) gezeigt, dass die Röntgeninterferenzen erst bei einer Dehnung von 100% auftreten, dass es mithin eine „Schwelle" gibt, unterhalb der keine Kristallisation stattfindet. Nach HOCK[2]) und FEUCHTER[3]) erfährt der Kautschuk beim Dehnen eine Volumenabnahme, so dass man annehmen kann, dass die kristallisierbare Phase beim gereckten Kautschuk unter einem hohen Druck steht. Es erscheint durchaus plausibel anzunehmen, dass diese Druckerhöhung den „Schmelzpunkt" der Substanz erhöht, was die Verlagerung von γ sowie die oben erwähnte Schwelle bei den Röntgeninterferenzen erklären würde. Wir haben nun versucht, durch allseitigen Druck die Kristallisation zu erzwingen. In einer für hohe Drucke eingerichteten Debyekamera wurden Aufnahmen bei 130 Atm. gemacht. Es konnten jedoch keine Interferenzen nachgewiesen werden. Die Versuche waren aber mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verbunden, so dass wir noch keine endgültigen

---

[1]) KATZ, Naturw. **13**, 410. 1925. [2]) HOCK, Kolloid-Ztschr. **35**, 40. 1924; Z. Elektrochem. **31**, 404. 1925. [3]) FEUCHTER, Kautschuk. Heft 11, S. 260. 1926.

Behauptungen aufstellen möchten. Wir behalten uns vor, diese Untersuchungen mit besseren Mitteln fortzusetzen.

Unsere Versuche sowie die früheren Ergebnisse beim Glycerin usw. legen die Annahme nahe, dass jede amorphe Substanz beim Übergang in den Glaszustand eine Anomalie in den spezifischen Wärmen aufweist von der Form, die wir hier als α bezeichneten. Es fällt zunächst auf, dass in dem Gebiet zwischen —100° und +30° nur eine Anomalie der Form α auftritt. Ein weiterer hier nicht beschriebener Versuch zeigte, dass zwischen —180° und —100° die spezifische Wärme vollkommen normal verläuft. Besteht der ungedehnte und „ungefrorene" Kautschuk in der Tat aus zwei amorphen Phasen, so hat man zwei Anomalien der Form α zu erwarten, die sicher bei verschiedenen Temperaturen auftreten müssen; denn ein wesentlicher Unterschied in dem Verhalten zweier Substanzen, die sich nur in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden, muss, wie gesagt, in der Viskosität zu suchen sein, und es erscheint natürlich, dass die zähere Phase bei höheren Temperaturen hart wird als die flüssigere. Dass wir nur ein α fanden, kann folgende Ursachen haben: entweder 1. unser α bezieht sich auf die zähe Phase, und die flüssige behält bis —180° ihre Flüssigkeitseigenschaften bei; oder 2. unser α bezieht sich auf die flüssige Phase, und die zähe Phase ist bis +30° hinauf glashart; oder 3. α bezieht sich auf die flüssige Phase, während das Hartwerden bzw. Erweichen des zäheren Bestandteils nicht mit einer Anomalie der Form α, sondern etwa mit β verbunden ist.

Die Erklärung 1 ist nicht sehr wahrscheinlich; denn wir kennen überhaupt nur wenige, insbesondere chemisch komplizierte Stoffe, die bei der Temperatur der flüssigen Luft noch irgendwelche flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften besitzen. Gegen 2 ist wohl bisher kaum ein stichhaltiger Einwand möglich. Wir kennen Zweistoffsysteme — etwa eine Mischung von Öl und Graphit — die ähnliche elastische Eigenschaften wie der Kautschuk zeigen, und bei denen der eine Bestandteil ganz sicher fest ist. Möglicherweise würde eine Fortsetzung unserer Messungen bis zu höheren Temperaturen zur Auffindung eines zweiten α führen. Dies erscheint uns sogar nach den Ergebnissen von Le Blanc und Kröger wahrscheinlich; denn ihre Kurven zeigen zum grossen Teil einen Anstieg in der Nähe von 40°, und bekanntlich beginnt der Kautschuk bei ungefähr 50° klebrig zu werden[1]). Zur Erklärung 3 ist folgendes zu sagen: Wir haben bereits bemerkt, dass die Anomalie β

[1]) Siehe auch L. Stoll, Gummizeitung **40**, 1749. 1926; **42**, 745. 1928.

schlecht reproduzierbar ist, und dass wir noch nicht endgültig behaupten können, dass sie überhaupt dem Kautschuk selber zuzuschreiben ist. Der Vorschlag 3 ergab sich zunächst lediglich aus einem Vergleich der Kurve 1 mit den beiden Kurven 2 und 3 (Fig. 1), die sich auf synthetischen Kautschuk beziehen. Wie man sieht, liegt β beim natürlichen Kautschuk im selben Temperaturgebiet wie α beim synthetischen, und der anfängliche Verlauf der beiden Kurven ist durchaus analog. Andererseits hängt α beim synthetischen Produkt unzweifelhaft mit dem Hartwerden zusammen. Wir wissen ferner, dass der synthetische Kautschuk chemisch dem Naturprodukt einigermassen ähnelt, und die Vermutung liegt nahe, dass er mit der einen, zäheren Phase des natürlichen Kautschuks, wenn auch nicht identisch, so doch sehr nahe verwandt ist. Um das Maximum von β und die Wiederabnahme der spezifischen Wärme zu deuten, könnte man etwa an weitere Polymerisationen und damit verbundenes Wiedererhärten der Phase denken. Diese Erklärung, die zunächst natürlich rein spekulativ ist, wäre mit dem Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten verträglich und könnte vielleicht auch die von LE BLANC und KRÖGER[1]) gefundene „Vulkanisation durch Kälte“ deuten. Um die Frage zu klären, wäre jedoch ein sehr eingehendes Studium der Erscheinungen notwendig.

Unsere Röntgenbilder, in Verbindung mit denen von KATZ (loc. cit.), HAUSER und ROSBAUD (loc. cit.) sowie HAUSER und MARK[2]) führen zu der Auffassung, dass die beim Dehnen, Recken und „Gefrieren“ des Kautschuks auftretenden Erscheinungen im wesentlichen auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Das Verhalten der spezifischen Wärmen kann diese Anschauung nur bestätigen. Sowohl beim „gefrorenen“ wie auch beim gereckten Kautschuk ist das Verschwinden der Röntgeninterferenzen mit einem sehr ausgeprägten kalorischen Effekt verbunden, der auf ein schmales Temperaturintervall beschränkt ist. Dieser Wärmeeffekt ist geeignet, die Annahme zu stützen, dass das Auftreten von Röntgeninterferenzen mit der Bildung einer neuen Phase zusammenfällt[3]), und nicht bloss durch eine allmähliche Entquellung schon vorhandener Kristallite hervorgerufen wird. Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass die kristallisierende Phase mit derjenigen übereinstimmt, die für die Anomalie α verantwortlich ist,

---

[1]) LE BLANC und KRÖGER, Kolloid-Ztschr. 37, 205. 1925. [2]) HAUSER und MARK, Kolloidchem. Beih. 22, 63. 1926. [3]) Siehe G, BOSTROEM, Kolloidchem. Beih. XXVI, Heft 10—12, S. 463. 1928.

also nach unserer Ansicht mit der flüssigen Phase. Denn, wie ein Vergleich der Kurven zeigt, ist das Auftreten einer Erscheinung der Form γ, die wir als Kristallisationswärme deuten möchten, stets von einer Abflachung von α begleitet. Sowohl beim „gefrorenen“, als auch beim gereckten Kautschuk tritt diese Erscheinung deutlich auf, und die Vermutung liegt nahe, dass eine vollständige Kristallisation der betreffenden Phase das völlige Verschwinden von α zur Folge haben würde.

Eine weitere Besprechung unserer Versuchsergebnisse erscheint bei dem heutigen Stande der Forschung verfrüht, da es sich stets nur um Vermutungen handeln würde, von denen keine den Anspruch auf bleibenden Wert erheben könnte.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dass es möglich ist, auf dem Wege über die physikalischen Eigenschaften, insbesondere durch möglichst genaue quantitative Messungen, wesentliche Beiträge zur Lösung des Kautschukproblems zu liefern. Wir beabsichtigen nicht, diese sehr zeitraubenden Untersuchungen, die noch nach verschiedenen Richtungen hin erweitert werden müssten, fortzusetzen, zumal wir erfahren haben, dass Le Blanc und Kröger umfangreiche diesbezügliche Versuche in Gang haben.

Zusammenfassung.

1. Es werden mit dem Vakuumkalorimeter die spezifischen Wärmen einer Reihe von Kautschukproben zwischen —100° und +35° untersucht und mit der Volumenausdehnung und den Röntgeninterferenzbildern in Beziehung gebracht. Hierbei ergeben sich drei Anomalien α, β und γ.

2. Die Anomalie α wird mit dem Hartwerden der einen Phase des Kautschuks in Zusammenhang gebracht und mit Rücksicht auf frühere Ergebnisse beim Glycerin und anderen Substanzen als allgemeine Eigenschaft des amorphen Zustands gedeutet.

3. Es werden einige Vorschläge zur Deutung der Anomalie β besprochen.

4. Die Anomalie γ, welche nur bei „gefrorenem“ und „gerecktem“ Kautschuk auftritt, wird als Schmelzwärme angesehen.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die es uns ermöglichte, diese Untersuchungen durchzuführen.

Berlin, Physikal.-chem. Institut der Universität.

Katalytische Vorgänge in fester Phase.

1. Die Zersetzung des Kaliumpermanganats.

Von

S. Roginsky und E. Schulz.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 28.)

Inhalt.

Ausgehend von Versuchen über die thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat in fester Phase wird der autokatalytische Verlauf dieser Reaktion nachgewiesen und eine allgemeine Gleichung für autokatalytische Reaktionen in fester Phase abgeleitet, deren Anwendbarkeit auf verschiedene Reaktionen geprüft wird. Ferner wird die katalytische Beeinflussung der Permanganatzersetzung durch eine Reihe von Oxyden untersucht, deren katalytische Aktivität vergleichend betrachtet wird.

Reaktionen fester kristallinischer Stoffe haben in letzter Zeit wachsendes Interesse gefunden, doch wurden bisher die Kinetik der Zersetzung fester Stoffe und katalytische Reaktionen in fester Phase wenig untersucht. Diese Fragen scheinen uns aber wichtig genug, um ihnen eine spezielle Untersuchung zu widmen.

Die Hauptschwierigkeit der experimentellen Untersuchung ergibt sich daraus, dass man Reaktionen finden muss, bei denen das Auftreten der flüssigen Phase völlig ausgeschlossen ist und die gleichzeitig hinreichende katalytische Empfindlichkeit besitzen. Diese Anforderungen findet man bei der Zersetzung einiger sauerstoffentwickelnder Verbindungen und mancher Carbonate erfüllt. So zersetzt sich z. B. das Kaliumpermanganat nach den Angaben von Askenasy und Solberg[1]) und Holluta[2]) ohne jedes Schmelzen oder Zusammenbacken und bildet nur feste oder gasförmige Zersetzungsprodukte. Wie sich ergeben wird, ist diese Reaktion auch hinreichend katalytisch empfindlich.

Arbeitsmethode.

Eine abgewogene Probe Kaliumpermanganat bzw. seine Mischung mit dem Katalysator wird in einem Glasrohr in ein elektrisch geheiztes und mit einem Rührer versehenes Bad gebracht. Um den schädlichen Raum über dem Präparat zu verkleinern, wird in das

[1]) Askenasy und Solberg, Nernst-Festschrift. S. 53. Halle 1912. [2]) Holluta, Z. physikal. Chem. **115**, 137. 1925.

Probierglas mittels eines dickwandigen Gummischlauches ein Capillarrohr befestigt (Fig. 1). Das Capillarrohr dient gleichzeitig als Verbindungsrohr zur Messbürette. Die Temperatur des Bades wurde mittels eines Widerstandes innerhalb 1° bis 2° reguliert. Zu den genaueren Versuchen wurde Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet. Das zu den Versuchen verwendete Präparat war aus dem Inneren eines Vorrates von 25 kg genommen, da es sich zeigte, dass die äusseren Schichten des Vorrates immer eine niedrigere Zersetzungstemperatur zeigten als die inneren.

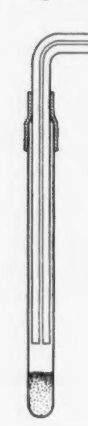


Fig. 1.

Der allgemeine Charakter der Zersetzung ohne Katalysator.

Bei konstanter Temperatur hat die Zersetzung von $KMnO_4$ einen sehr eigenartigen Charakter. Das erhitzte Salz beginnt sich erst nach einem gewissen Zeitintervall (Induktionsperiode) merklich zu zersetzen, dessen Dauer mit der Erhöhung der Temperatur schnell abnimmt. Während bei 176° diese Periode 15 Stunden beträgt, ist sie bei 195° nur zwei Stunden und über 220° zersetzt sich das Salz schon nach einigen Minuten.

Der Induktionsperiode folgt eine Periode des schnellen Anstieges der Zersetzungsgeschwindigkeit, in der sie ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt (Tabelle 2). Die Maximalgeschwindigkeit ist etwa die zehnfache der Geschwindigkeit am Anfang dieser Periode. Das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit liegt bei gut gepulverten Kristallen am Anfang der Geschwindigkeitskurve (Fig. 2), verschiebt sich bei Temperaturerhöhungen zunächst langsam, über 215° aber schneller und schneller zur Mitte der Zersetzungskurve hin, die es sogar überschreiten kann.

Bei nicht gepulverten Kristallen liegt das Geschwindigkeitsmaximum in der Nähe des Auslaufes der Zersetzungskurve und die Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit ist viel geringer, die Absolutgrösse der Maximalgeschwindigkeit etwas kleiner als in dem ersten Falle.

Diese Art der Selbstbeschleunigung bei der Zersetzung des Kaliumpermanganates haben zuerst HINSHELWOOD und BOWEN[1]) beobachtet. Sie lehnen jedoch die Annahme einer Autokatalyse zweiter Art ab,

[1]) HINSHELWOOD und BOWEN, Phil. Mag. (6) 40, 569. 1920.

da nach ihren Versuchen das gebildete MnO_2 die Reaktion nicht beschleunigt und der Geschwindigkeitsanstieg der Zersetzungskurve verschwindet, wenn man die Kristalle vorher im Achatmörser stark gepulvert hat. Sie folgerten hieraus eine physikalische Ursache der Selbstbeschleunigung, nämlich die Selbstzerkleinerung der Kristalle, die die Oberfläche der Präparate und damit die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössern solle. Sie wandten diese Anschauung auch auf einige andere Reaktionen fester Substanzen an, wie z. B. die Amoniumbichromatzersetzung, und haben sie auch in ihren späteren Arbeiten[1]) beibehalten.

Moles und Crespi[2]) betrachten die Reaktion der Zersetzung des Kaliumpermanganates als Autokatalyse, indem sie auf die be-

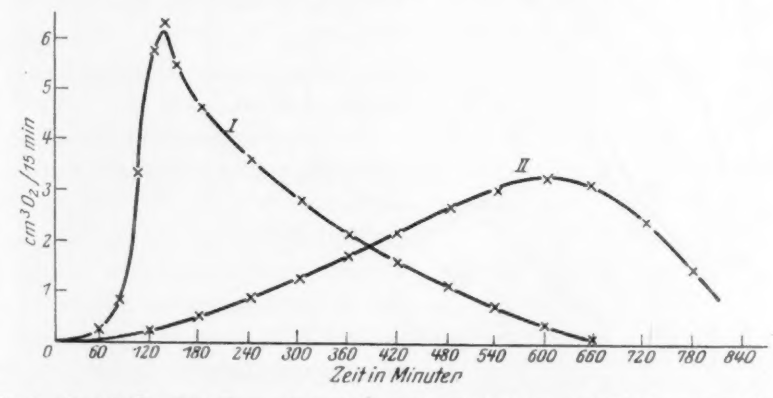


Fig. 2. $T = 202^0$. Die Kurve I bezieht sich auf das im Achatmörser zerriebene Präparat, Kurve II auf nicht zerriebene Kristalle.

schleunigende Wirkung der Zersetzungsprodukte und auf die Erniedrigung der Zersetzungstemperatur bei dem schon teilweise zersetzten Salze hinweisen. Da es nun für die Erforschung der Kinetik der betrachteten Reaktionen notwendig ist, das Wesen der Selbstbeschleunigung kennenzulernen, haben wir gerade im Hinblick auf die oben charakterisierte verschiedene Auffassung der Reaktion eine Reihe von Versuchen über den Einfluss der Zersetzungsprodukte auf den Reaktionsablauf und über die Zersetzung bei verschiedenen Korngrössen des Ausgangsmaterials angestellt.

[1]) Hinshelwood und Bowen, Z. physikal. Chem. **101**, 504. 1921. J. Chem. Soc. London **118**, 721. 1921. **127**, 2764. 1925. [2]) Moles und Crespi, Ann. Soc. esp. Fis. Quim. **23**, 198.

Es zeigte sich, dass ein mit Zersetzungsprodukten gemischtes Salz sich schon bei 105° merklich zersetzt. (1 g ergibt z. B. 0,5 cm³ gasförmige Zersetzungsprodukte in der Stunde.) Auch schon teilweise zersetztes Salz hat bei wiederholter Erwärmung eine viel niedrigere Anfangstemperatur (105° bis 120°) der Zersetzung als beim ersten Erwärmen. Dies bedeutet also, dass sowohl mechanisch beigemengte als auch während des Reaktionsablaufes erst entstandene Zersetzungsprodukte die Zersetzungstemperatur stark erniedrigen.

Bei konstant gehaltener hoher Temperatur ist die Zersetzungsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Reaktionsprodukten viel grösser, als wenn nur reines Salz vorläge. Dieser Effekt ist bei gepulvertem Material grösser als bei Kristallen und kann durch den Unterschied der reagierenden Oberflächen gedeutet werden.

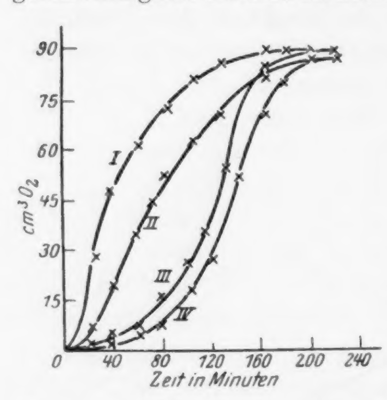


Fig. 3. $T = 218°$. Die Kurven I und III beziehen sich auf Präparate in Gemischen mit Zersetzungsprodukten; Kurve II und IV sind reine Präparate; Kurve I und II sind die gepulverten Proben; Kurve III u. IV die Kristalle.

Von einer gewissen Menge Zersetzungsprodukt im Gemisch an verschwindet bei den Pulvern sowohl die Induktionsperiode, als auch die Periode des allmählichen Anstieges der Zersetzungsgeschwindigkeit und die Reaktion beginnt mit der Maximalgeschwindigkeit. Ähnlich wie die Zersetzungsprodukte wirkt auch zugesetztes MnO_2.

Diese Befunde lassen keinen Zweifel an dem autokatalytischen Charakter der Reaktion aufkommen. Da das Geschwindigkeitsmaximum am schärfsten bei stark gepulverten Kristallen ausgeprägt ist, kann das Pulvern der Kristalle nicht den Einfluss ausüben, den ihm Hinshelwood und Bowen zugeschrieben haben. Interessant ist die Beobachtung, dass das mässig zerkleinerte Salz keine mittlere Lage des Maximums zeigt, sondern zwei mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Maxima (Fig. 4), gleichsam als ob es ein Gemisch von stark zerkleinertem Material wäre.

Dieser eigenartige Einfluss der Korngrösse auf Lage und Anzahl der Maxima kann augenscheinlich nicht allein durch die infolge der Zerkleinerung vergrösserte Oberfläche erklärt werden. Scheinbar wird

durch das Pulvern eine Änderung in der Beständigkeit der einzelnen Kristalle hervorgerufen, die nicht für jeden Zerkleinerungsgrad und nicht für alle Kristalle gleichzeitig erreicht wird. Unsere experimentellen Daten reichen nicht aus, den Mechanismus dieses Vorganges zu deuten, da die Wirkungen, die auf die Kristalle bei mechanischen Zerkleinerungen ausgeübt werden, noch wenig erforscht sind und Vorgänge sehr komplizierter Art darstellen. Druck, chemische Wirkung der Luft, elektrische Aufladung, thermische Effekte usw. überlagern sich.

Da uns nach diesen Befunden beim Kaliumpermanganat das Vorhandensein der ganzen von HINSHELWOOD und BOWEN charakteri-

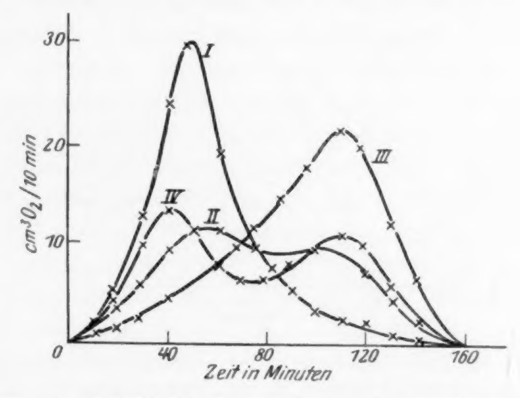


Fig. 4. $T = 225°$. Geschwindigkeitskurven für stark zerriebenes (I), mässig zerriebenes (II) Pulver, für Gemische aus zerkleinertem und unzerkleinertem Material (IV), für Kristalle (III).

sierten Gruppe von Reaktionen in fester Phase zweifelhaft erschien, prüften wir auch die Zersetzung des Ammoniumbichromates nach. Diese Reaktion erwies sich als schwer durchschaubar, doch konnte jedenfalls festgestellt werden, dass sie im Gegensatz zu den Ansichten von HINSHELWOOD und BOWEN autokatalytisch im eigentlichen Sinne verläuft. Die Selbstbeschleunigung verschwindet nämlich nicht bei starkem Zerkleinern und Zusatz der Zersetzungsprodukte beschleunigt den Ablauf der Reaktion (vgl. Fig. 5, Kurve I und II). Die Reaktion verläuft nicht so regelmässig wie beim Permanganat; bei konstanter Temperatur beobachtet man plötzliche Beschleunigung und Verzögerungen (Sprünge). Der allgemeine Charakter der Kurven ähnelt aber dem des Permanganates.

Eine Reihe anderer Oxyde beschleunigt diese Zersetzung auch, Ammoniumbichromat ist aber katalytischen Einwirkungen gegenüber weniger empfindlich als Kaliumpermanganat und die Reihenfolge der Oxyde ist auch eine andere[1]). Bei hohen Temperaturen (218° bis 220°) beobachtet man eine stürmische Zersetzung von schwach explosivem Charakter durch die ganze Masse hindurch, die in wenigen Sekunden abklingt.

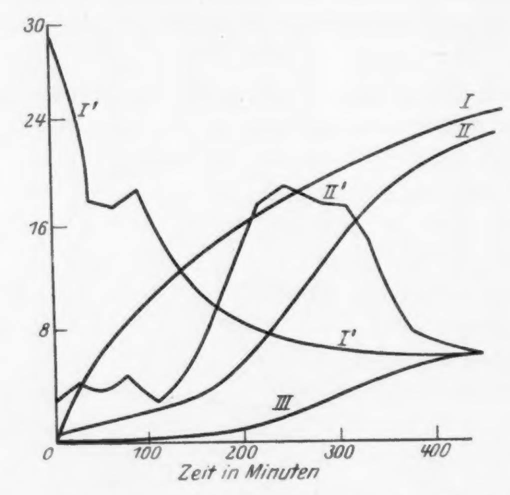


Fig. 5. Kurve III entspricht den nicht zerkleinerten Kristallen, Kurve II dem stark im Achatmörser gepulverten Präparat, Kurve I dem Gemisch des stark zerkleinerten Pulvers mit Fe_2O_3. Die Kurven I, II und III beziehen sich auf anfallendes Gasvolumen in Kubikzentimeter, Kurve I′ und II′ sind Zersetzungsgeschwindigkeiten.

Die Kinetik.

Als Ergebnis der obigen Experimente sind wir also zu dem Schlusse gelangt, dass man die Permanganatzersetzung als einen Fall der Autokatalyse in fester Phase zu betrachten habe. Wenn bisher die Kinetik solcher Reaktionen studiert wurde, hat man entweder die Gleichung von Ostwald für die homogene Autokatalyse zweiter Art [Lewis[2]) bei der Zersetzung des Ag_2O; Sieverts[3]) bei $AgMnO_4$] oder empirische

[1]) Vielleicht hängt dieser Unterschied von dem inneren Mechanismus des Elektronenüberganges vom negativen Stickstoff auf das positive Chrom ab, während bei Kaliumpermanganat die Elektronen des Sauerstoffs ja auf das positive Metall übergehen. [2]) Lewis, Z. physikal. Chem. **52**, 310. 1905. [3]) Sieverts, Z. physikal. Chem. **100**, 463. 1922.

Formeln (MACDONALD und HINSHELWOOD[1]) angewandt. Es gibt freilich Fälle der gewöhnlichen heterogenen Katalyse, wo die Gleichung von OSTWALD verwendbar ist, aber in diesen Fällen besteht infolge der Reaktionsbedingungen und der Verteilungsart der Reaktionsprodukte Proportionalität zwischen Oberfläche und Menge des Autokatalysators. Im Falle der Autokatalyse in fester Phase liegen aber die Verhältnisse anders, weil die für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebende Grösse der Berührungsoberfläche zwischen Autokatalysator und unzersetztem Salz nicht dem Produkt der Massen proportional gesetzt werden kann. Der Anwendung der OSTWALDschen Gleichung stehen also prinzipielle Hindernisse entgegen, was auch bei Durchrechnung unserer experimentellen Daten bestätigt wurde. Wir versuchten deshalb auf Grund einiger vereinfachender Voraussetzungen eine eigene Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit zu finden, indem wir von dem Elementarprozess des Entstehens der Reaktion und ihrer Verbreitung in einzelnen Kristallen ausgingen.

Autokatalytische Reaktionen in fester Phase kann man in zwei unabhängige Teilvorgänge zerlegen: In den Vorgang der Bildung der Keime des Autokatalysators in den einzelnen Punkten der Gitteroberfläche des sich zerlegenden Stoffes und in den Vorgang der Verbreitung der Reaktion um diese Keime herum. Der zweite Vorgang geht solange ungehindert vonstatten, solange die Zonen der Zersetzungsprodukte, die von den Keimen aus wachsen, sich nicht gegenseitig durchkreuzen. Es entspricht dies der Periode des ungestörten Ansteigens der Geschwindigkeitskurve.

Spielt der Vorgang der Neubildung der Keime eine untergeordnete Rolle, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend der Oberfläche der Zonen der Zersetzungsprodukte, die die primären Keime umgeben, proportional sein. Die Geschwindigkeit wird für jede solche Elementarzone $\frac{dx}{dt} = c\sigma$, wo σ die Oberfläche der betreffenden Zone bedeutet, x die Masse der in der Zone zur Zeit t befindlichen Zersetzungsprodukte. Hat die Oberfläche die Grösse $[z^2]$ und das Volumen $[z^3]$, so ist σ proportional $x^{2/3}$, $\frac{dx}{dt} = kx^{2/3}$. Befinden sich in einer anfänglich abgewogenen Probe N'-Keime und ändert sich ihre Zahl nicht, so wird $\frac{dX}{dt}$ — die Reaktionsgeschwindigkeit für das gesamte

[1]) MACDONALD und HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. London **127**, 2761. 1926.

Material — gleich $\frac{dx}{dt} N'$ und $\frac{dX}{dt} = kN'x^{2/3}$, worin X die Menge der zur Zeit t gebildeten Zersetzungsprodukte bedeutet. Beginnt die Zersetzung gleichzeitig in allen Kristallen, so wird:

$$x = \frac{X}{N'}, \quad \frac{dX}{dt} = \frac{kN'X^{2/3}}{N'^{2/3}} = \bar{k}N'^{1/3}X^{2/3} = \bar{k}X^{2/3}; \quad \frac{dX}{X^{2/3}} = \bar{k}dt.$$

Durch Integration erhält man:

$$X_t^{1/3} - X_{t_0}^{1/3} = {}^1/_3 k_1 (t - t_0) \quad \text{oder} \quad \frac{X_t^{1/3} - X_{t_0}^{1/3}}{t - t_0} = K. \qquad (1)$$

Zur Prüfung dieser Formel ist es bequem, X_t konstant zu halten (die gebildeten Reaktionsprodukte bei maximaler Zersetzungsgeschwindigkeit) und X_{t_0} zu verändern.

Wir haben die Gleichung (1) für die Periode des Geschwindigkeitsanstieges geprüft und die Resultate in den Tabellen 1, 2 und 3 verzeichnet.

Für das fein gepulverte Material ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ganz befriedigend, für die nicht zerkleinerten Kristalle sind die Abweichungen grösser. Wahrscheinlich ist im ersteren Falle die anfängliche Keimzahl gross genug, so dass ihre Neubildung keine wesentliche Rolle spielt.

Die Anwendung der üblichen Formel für Reaktionen erster Ordnung ergab keine gute Übereinstimmung. Wir haben dafür angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Masse der gebildeten Zersetzungsprodukte proportional ist.

Die Gleichung (1) gilt für die Periode des Geschwindigkeitsanstieges bis zum Maximum. Schon etwas vor Erreichung des Maximums beginnen sich aber die einzelnen Zonen der Zersetzungsprodukte zu durchkreuzen, was den Voraussetzungen der Formel widerspricht und annähernd im Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erfüllen sie die ganze Kristalloberfläche. Je kleiner die anfängliche Keimzahl war, desto länger können die Zonen ungestört wachsen, und desto grösser ist somit die Periode des Anstieges. Dadurch lässt sich zwanglos der verschiedene Charakter der Kurven für gepulvertes und ungepulvertes Material erklären.

Bei Reaktionen mit Gasentwicklung kann man ohne weiteres voraussetzen, dass der Beginn der Zersetzung, d. h. die Entstehung der Keime des Autokatalysators von der Oberfläche aus beginnt. Während der Zersetzung wird sich nach einiger Zeit die gesamte Oberfläche des Kristalles — wenn die ursprüngliche Keimzahl nur gross

genug gewesen ist — mit einer Schicht der Zersetzungsprodukte, d. h. des Autokatalysators, bedecken und von da aus verbreitet sich die Reaktion in das Innere des Kristalles parallel zur Oberfläche. In dem

Tabelle 1. Im Achatmörser gepulvert. $T = 201°$.

a) Periode des Geschwindigkeitsanstieges.

Zeit in Minuten	Volumen in $cm^3\ O_2$	$\frac{\lg v_m - \lg v_x}{t_m - t_x}$	$\frac{v_m - v_x}{t_m^3 - t_x^3}$	$\frac{v_m^{1/3} - v_x^{1/3}}{t_m - t_x}$
60	0·2	$254 \cdot 10^{-4}$	$736 \cdot 10^{-8}$	$260 \cdot 10^{-4}$
75	0·5	252	795	291
90	1·7	219	850	299
105	5·3	163	828	265
135 (max)	16·4 — (v_{max})	—	—	—

b) Periode des Geschwindigkeitsabklingens.

Zeit in Minuten	Volumen in $cm^3\ O_2$	$v t_\infty - v_t$ in $cm^3\ O_2$	$\frac{\lg v t_\infty - \lg v_t}{t - t_{max}}$	$\frac{v_{t\infty}^{1/3} - v_t^{1/3}}{t - t_{max}}$
135 (max)	16·4	72·4	—	—
150	21·6	67·2	$216 \cdot 10^{-5}$	$682 \cdot 10^{-5}$
165	26·4	62·4	215	672
180	31·0	57·8	216	670
195	35·4	53·4	220	670
210	39·5	49·3	222	668
225	43·5	45·3	224	670
240	47·3	41·5	230	671
255	51·0	37·8	235	676
270	54·1	34·7	237	671
285	56·8	32·0	236	662
300	59·3	29·5	236	653
315	61·8	27·0	237	648
330	64·2	24·6	240	646
345	66·5	22·3	244	644
360	68·7	20·1	247	644
375	70·8	18·0	252	645
390	72·7	16·1	256	644
420	76·4	12·4	269	648
435	77·8	11·0	273	648
450	79·2	9·6	278	648
465	80·5	8·3	285	649
480	81·7	7·1	292	651
495	82·7	6·1	299	650
510	83·6	5·2	305	649
525	84·5	4·3	314	658
540	85·1	3·7	319	647
556	85·7	3·1	327	644
570	86·1	2·7	328	639
∞	88·8	—	—	—

Tabelle 2. Kristallinisches Material. $T = 201°$.
a) Periode des Geschwindigkeitsanstieges.

Zeit in Minuten	Volumen in $cm^3 O_2$	$\frac{\lg v_m - \lg v_x}{t_m - t_x}$	$\frac{v_m - v_x}{t_m^3 - t_x^3}$	$\frac{v_m^{1/3} - v_x^{1/3}}{t_m - t_x}$
62	0·1	$556 \cdot 10^{-5}$	$294 \cdot 10^{-9}$	$656 \cdot 10^{-5}$
122	0·4	483	294	681
182	1·9	380	293	657
242	5·3	311	287	621
302	10·3	271	278	602
362	16·7	247	271	587
422	25·3	224	260	567
482	35·4	208	251	557
542	47·3	201	251	631
557 t. m. a.	50·7	—	—	—

b) Periode des Geschwindigkeitsabklingens.

Zeit in Minuten	Volumen in $cm^3 O_2$	$v t_\infty - v_t$ in $cm^3 O_2$	$\frac{\lg v t_\infty - \lg v_t}{t - t_{max}}$	$\frac{v t_\infty^{1/3} - v_t^{1/3}}{t - t_{max}}$
602	60·2	29·7	—	—
617	63·2	26·4	$341 \cdot 10^{-5}$	$795 \cdot 10^{-5}$
647	72·2	20·6	331	790
677	74·5	15·3	384	819
707	79·2	10·6	426	857
737	82·9	6·9	470	883
767	85·5	4·3	509	890

Tabelle 3. Kristallinisches Material. $T = 218°$.
Periode des Geschwindigkeitsanstieges.

Zeit in Minuten	Volumen in $cm^3 O_2$	$\frac{\lg v_m - \lg v_x}{t_m - t_x}$	$\frac{v_m^{1/3} - v_x^{1/3}}{t_m - t_x}$
35	0·35	$154 \cdot 10^{-4}$	$199 \cdot 10^{-4}$
45	0·60	148	204
55	0·95	143	210
65	1·5	137	214
75	2·4	130	216
85	3·8	121	216
95	5·9	111	212
105	8·1	107	214
115	10·9	103	214
125	14·5	98	213
135	19·2	89	201
145	24·7	79	189
155	29·9	76	186
165	35·6		
175	41·4		

Augenblick, wo die gesamte Oberfläche mit Katalysator bedeckt ist, erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit ihr Maximum und fällt von da an ab.

Für einen einzelnen Kristall wird die Zersetzungsgeschwindigkeit in jedem Augenblick der Grenzfläche zwischen Umhüllung der Zersetzungsprodukte und den unzersetzten Kernen, d. h. der Oberfläche der letzteren, proportional.

Ist a die Masse des Kristalles vor Beginn der Zersetzung und x die Masse der zur Zeit t zersetzten Teile desselben, so wird:

$$\frac{dx}{dt} = c(a-x)^{2/3}; \text{ für } N\text{-Kristalle } \frac{dX}{dt} = Nc(a-x)^{2/3},$$

woraus folgt:

$$\frac{Nc(A-X)^{2/3}}{N^{2/3}} = K_2(A-X)^{2/3}, \qquad (2)$$

wobei A das Ausgangsgewicht des Pulvers und X die Masse der zur Zeit t zersetzten Teile bedeutet. Obige Entwicklung war möglich, weil für gleich grosse Kristalle, die gleichzeitig beginnen sich zu zersetzen, $a - x = \frac{A-X}{N}$ gilt.

Durch Integration von (2) von t_{max} bis t erhält man:

$$\frac{(A - X_{max})^{1/3} - (A - X_t)^{1/3}}{t - t_{max}} = K. \qquad (3)$$

Die Berechnungen nach dieser Formel haben für die stark zerkleinerten Kristalle gute Übereinstimmung für die Periode des Abklingens der Reaktionsgeschwindigkeit gegeben (Tabelle 1b und 4).

Tabelle 4. Material im Achatmörser zerkleinert. T = 203°.
Periode des Geschwindigkeitsabklingens.

Zeit in Minuten $(t - t_{max})$	$vt_\infty - v_t$ in $cm^3\,O_2$	$\frac{\lg vt_\infty - \lg v_t}{t - t_{max}}$	$\frac{vt_\infty^{1/3} - v_t^{1/3}}{t - t_{max}}$
21	58·8	$270 \cdot 10^{-5}$	$824 \cdot 10^{-5}$
40	52·3	269	805
61	45·2	280	820
90	35·8	302	851
121	27·7	317	857
152	21·5	324	843
180	16·4	340	845
210	12·2	352	838
242	8·1	379	849
280	5·0	402	854
300	3·9	411	829

Da nach dem Charakter der Induktionsperiode der Kristalle die Zahl der Keime auf der Oberfläche viel kleiner sein muss, kann man in diesem Falle keine gleichmässige Bedeckung der Oberfläche mit einer Schicht von Zersetzungsprodukt erwarten und die Zersetzung muss daher, besonders in der Periode des Abklingens, einen viel unregelmässigeren Verlauf nehmen. Dies entspricht tatsächlich unserem Befund, doch ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Versuch bei Anwendung unserer Formel noch viel besser als bei der üblichen Formel der Reaktionen 1. Ordnung (Tabelle 2b). Dies ermöglicht, den Einfluss weitgehender Zerteilung auf den Zersetzungscharakter zu deuten. Augenscheinlich besteht er hauptsächlich in einer Vermehrung der Zahl der primären Reaktionszentren.

Das Entstehen von Reaktionszentren auf der Kristalloberfläche ist, abgesehen von den autokatalytischen Reaktionen, eine natürliche Voraussetzung für viele andere Prozesse in fester Phase, weshalb es wahrscheinlich ist, dass sich die Gleichung (3) auch für Reaktionen anderer Art anwenden lässt. Hierfür sprechen z. B. Angaben in der kürzlich erschienenen Arbeit von KOHLSCHÜTTER[1]) über die Umwandlung von HgJ_2-Modifikationen, wobei bei direkter mikroskopischer Beobachtung das Entstehen der gefärbten Modifikation auf der Oberfläche und ein Fortschreiten der Umwandlung parallel zur Oberfläche gefunden wurde.

Das Anwendungsgebiet der Gleichung (1) muss noch grösser sein, weil die ihr zugrunde liegende Vorstellung von der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grenzfläche zwischen alter und neuer fester Phase in ganz verschiedenen Fällen beobachtet wurde.

Besonders Umwandlungsreaktionen fester Modifikationen sind ziemlich gut untersucht. Für sie hat W. FRAENKEL[2]) den S-Charakter der Geschwindigkeitskurven vorausgesagt [vgl. auch die Arbeit von SIEVERTS[3])] und hat, ausgehend von der Vorstellung von TAMMANN über konstante Lineargeschwindigkeit, die Gleichung (4) entwickelt. $M = (z^4/_3 \pi s u^3)\, t^3$, worin M die Masse des zur Zeit t zersetzten Salzes und u die Lineargeschwindigkeit bezeichnet. Formt man die Gleichung (4) um in: $\frac{M_{\max} - M_x}{t^3_{\max} - t^3_x} = K$, so wird die Ähnlichkeit mit unserer Formel (1) ersichtlich. Der Vorzug unserer Formel besteht aber darin,

[1]) KOHLSCHÜTTER, Kolloid-Ztschr. 42, 254. 1927. [2]) W. FRAENKEL, Z. allgem. u. anorgan. Chem. 144, 125. 1925. [3]) SIEVERTS, loc. cit.

dass in sie nur das Zeitintervall zwischen zwei beliebig herausgegriffenen Ablesungen eingeht, nicht aber die Anfangszeit der Reaktion, deren genaue experimentelle Bestimmung häufig sehr schwierig ist.

Nachrechnungen unserer Versuche mit der modifizierten Formel von FRAENKEL finden sich in Tabelle 1a und 2a (Kolumne 4); wie zu erwarten war, besteht gute Übereinstimmung[1]).

Zur weiteren Prüfung der Formel (1) haben wir auch die Zahlen von CENTNERSZWER und BRUŽS[2]) für die Zersetzung des Cadmiumcarbonates nachgerechnet (für die Induktionsperiode) und, wie Tabelle 5 zeigt, befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Dies beweist, dass auch für diesen Fall die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Oxyd und Carbonat verläuft und dieser proportional ist. CENTNERSZWER und BRUŽS behaupten dagegen, dass die Reaktion ähnlich den radioaktiven Umwandlungen von der Oberfläche unabhängig und nur der Masse der umgesetzten Stoffe proportional ist. Aus der Ähnlichkeit der Zersetzungskurven und des allgemeinen Charakters der Zersetzung mit der des Kaliumpermanganates schliessen wir auf eine autokatalytische Reaktion, ebenso bei der Zersetzung von Bleicarbonat[3]). Diese Annahme erklärt in einfacher Weise das Verhalten frischer und teilweise zersetzter Präparate, die Induktionsperiode usw.

Tabelle 5. Zerfall von Cadmiumcarbonat. $T = 376°$.
Periode des Geschwindigkeitsanstieges.

Zeit in Min.	Volumen CO_2 in cm³	$\frac{1}{t_m - t} \cdot \lg \frac{v_m}{v}$	$\frac{1}{t_m - t}\left(v_m^{1/3} - v^{1/3}\right)$	Zeit in Min.	Volumen CO_2 in cm³	$\frac{1}{t_m - t} \cdot \lg \frac{v_m}{v}$	$\frac{1}{t_m - t}\left(v_m^{1/3} - v^{1/3}\right)$
0	·	$407 \cdot 10^{-5}$	$629 \cdot 10^{-5}$	200	11·42	$336 \cdot 10^{-5}$	$692 \cdot 10^{-5}$
40	1·78	415	671	240	16·63	298	673
80	2·68	411	703	280	23·12	267	636
120	4·62	381	705				
160	7·50	352	700	320	30·24	244	606
				360	37·85	—	—
				t_{max}	v_{max}		

[1]) Es ist dies unseres Erachtens die erste quantitative Prüfung dieser Formel.
[2]) CENTNERSZWER und BRUŽS, Z. physikal. Chem. **119**, 405. 1926. [3]) CENTNERSZWER und AWERBUCH, Z. physikal. Chem. **123**, 127. 1926.

Tabelle 6. Zerfall von Cadmiumcarbonat.

$\frac{1}{t_m - t} \cdot \lg \frac{v_m}{v}$	$\frac{1}{t_m - t}\left(v_m^{1/3} - v^{1/3}\right)$	Bemerkung	$\frac{1}{t_m - t} \cdot \lg \frac{v_m}{v}$	$\frac{1}{t_m - t}\left(v_m^{1/3} - v^{1/3}\right)$	Bemerkung	$\frac{1}{t_m - t} \cdot \lg \frac{v_m}{v}$	$\frac{1}{t_m - t}\left(v_m^{1/3} - v^{1/3}\right)$	Bemerkung
$99·3 \cdot 10^{-4}$	$164 \cdot 10^{-4}$	$T = 386°$ Tabelle 9.	$120 \cdot 10^{-4}$	$229 \cdot 10^{-4}$	$T = 388°$ Tabelle 10.	$150 \cdot 10^{-4}$	$275 \cdot 10^{-4}$	$T = 390°$ Tabelle 11.
100	174		106	228		129·6	273	
89·1	173		88·2	204		102·6	244	
78·6	166					80·8	213	
68·6	145							

Tabelle 5 enthält eine ausführliche Überrechnung nach CENTNERSZWERS Tabelle 1; Tabelle 6 nur die bei Überrechnung von CENTNERSZWERS Tabellen 9 bis 11 gewonnenen Konstanten, da diese leider nur wenige Angaben über die Induktionsperiode enthalten.

Die oben erwähnten Daten geben uns Veranlassung zu einigen allgemeinen Erörterungen über die Kinetik der Umwandlungen in fester Phase. Man kann unsere Ergebnisse durchaus als eine Bestätigung der OSTWALD-LANGMUIRschen Kontakthypothese[1]) betrachten, die behauptet, dass bei Reaktionen zwischen zwei festen Phasen die Umwandlung auf die Grenzfläche dieser Phasen beschränkt ist. Diese Vorstellung kann man auf die verschiedensten Reaktionen anwenden, neben den Umwandlungen der Modifikationen z. B. auf die Dissoziation der Kristallhydrate und der Salze, Oxydationen und Reduktionen fester Stoffe, Zersetzung fester sauerstoffentwickelnder Verbindungen usw. Es wäre aber unrichtig, eine beschleunigende Wirkung der Reaktionsprodukte schon für ein hinreichendes Kriterium für Autokatalyse zu halten, wie wir es bei homogenen Reaktionen tun dürfen. Der Typus einer Grenzflächenreaktion und ihr Fortschreiten von einigen Anfangszentren aus [topochemische Reaktionen nach der Terminologie von KOHLSCHÜTTER[2])] zeigt ein ähnliches kinetisches Bild und gleiche Formeln.

Zwei prinzipiell verschiedene Faktoren machen die Grenzfläche für den Reaktionsablauf bedeutsam: Erstens wird dadurch, dass die Abscheidung der festen Phase in Berührung mit den früher gebildeten Kristallen stattfindet, eine orientierende Wirkung erzielt, die der Ord-

[1]) ADHIKARI und FEHLMANN, Z. physikal. Chem. **131**, 347. 1928. [2]) KOHLSCHÜTTER, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **105**, 7. 1918. **111**, 193. 1920.

nung von Kristallisationskeimen in übersättigten Lösungen oder unterkühlten Schmelzen ähnlich ist. Diese orientierende Wirkung ist vorherrschend bei den Modifikationsumwandlungen und der Dehydratation der Kristallhydrate die Oberflächenwirkung, fernerhin scheinbar auch bei der von ADHIKARI und FEHLMANN beobachteten beschleunigenden Wirkung des HgJ_2 auf die Vereinigung von Hg und J_2. Es scheint dies auch der Fall zu sein bei Reaktionen, wo die völlige Zersetzung des festen Stoffes die Reversibilität der Reaktion stark erschwert.

Die zweite Seite der Oberflächenwirkung ist die Fähigkeit, chemische Reaktionen zu aktivieren, den katalytischen Wirkungen bei der gewöhnlichen heterogenen Katalyse ähnlich. Nur in diesem Falle kann man von echter Autokatalyse sprechen. Ein Beispiel ist z. B. die beschleunigende Wirkung des neu gebildeten Cu auf die Reduktion von CuO, wo das metallische Cu den reduzierenden Wasserstoff aktiviert.

So haben unsere Versuche zwar den Nachweis für die Existenz des Effektes der beschleunigenden Wirkung der Zersetzungsprodukte bei der Zersetzung des $KMnO_4$ und $(NH_4)_2Cr_2O_4$ erbracht, nicht geklärt ist aber noch die Frage der Natur dieser Selbstbeschleunigung. Eine Möglichkeit, eine echte Autokatalyse für diese Vorgänge zu beweisen, liegt in der vergleichenden Untersuchung der katalytischen Wirkungen anderer Stoffe. Wenn gezeigt werden könnte, dass auch Stoffe anderer Art — abgesehen von Isomorphieerscheinungen — die Reaktion beschleunigen, und ihre Zersetzungsprodukte auf andere ähnliche Reaktionen, auch im gasförmigen oder flüssigen Zustande, ähnlich wirken, so würde dies als ein Beweis für echte Autokatalyse gelten können. Dies war der Grund, weshalb wir auch die katalytische Zersetzung von $KMnO_4$ untersucht haben.

Die katalytische Zersetzung des Kaliumpermanganates.

Es wurde zunächst die Wirkung zahlreicher Oxyde untersucht. Neben der eben charakterisierten Frage interessierte es uns auch, Zusammenhängen zwischen chemischen oder physikalischen Eigenschaften des Katalysators und seiner katalytischen Wirksamkeit nachzugehen.

Zu den Versuchen wurde das stark gepulverte Ausgangsmaterial in einem Mörser mit einer abgewogenen Probe des Katalysators gut durchgemischt. Vier bis sechs derartige Mischungen wurden gleichzeitig auf Temperatur gebracht; gleichzeitig wurde zur Kontrolle eine Probe Permanganat ohne Katalysator zersetzt.

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt die Mengen der entwickelten gasförmigen Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit.

Bei den Versuchen mit allmählich steigender Temperatur wurde als Zersetzungsanfang der Punkt der Zersetzungskurve mit Katalysator gewählt, der als erster mit der Zersetzungskurve des reinen Materiales nicht übereinstimmte.

Die Mengen der Katalysatoren wurden proportional ihrem spez. Gewicht gewählt. Durch Vorversuche waren die Mengen des von dem verwendeten reinen Oxyd entwickelten adsorbierten Gases bestimmt (Tabelle 8). Da $KMnO_4$ organischen und einigen anorganischen Stoffen gegenüber besonders empfindlich ist, wurde auf Reinheit der Reaktionsgefässe und der Katalysatoren besondere Sorgfalt verwandt. Die Katalysatoren waren teils von uns selbst hergestellt, teils wurden käufliche „chemisch reine" Präparate verwendet.

Es zeigte sich, dass die untersuchte Reaktion katalytisch stark beeinflusst wird durch: NiO, Co_3O_4, MnO_2, Fe_2O_3, CuO; etwas schwächer durch: Mn_3O_4, Ag_2O, SnO_2, PbO; viel schwächer wirken: Sb_2O_5, Cr_2O_3, ZnO, Al_2O_3, CdO, PbO_2; gar nicht oder sehr schwach wirken: WO_3, MgO, TiO_2, HgO, CaO, U_3O_8, SiO_2.

Es ist augenscheinlich, dass die katalytische Wirkung in keinerlei Zusammenhang mit der Kristallstruktur der Oxyde steht. Innerhalb jeder Gruppe haben wir die Oxyde nach abnehmender Aktivität geordnet. Katalysatoren der ersten Gruppe nähern sich in ihrer Aktivität den Zersetzungsprodukten des Permanganates. In aktiver Form angewandt, zeigen sie merkliche katalytische Wirkungen schon unterhalb 140°, aktive Präparate von NiO und Co_3O_4 schon bei 100° bis 105°. Die Katalysatoren der zwei folgenden Gruppen beginnen zwischen 140° und 200° zu wirken und einige der letzten Gruppen zeigen kleine Beschleunigungen des Reaktionsablaufes über 200°.

Tabellen 7 und 8 und Fig. 6 und 7 sind Beispiele zahlreicher Zersetzungsversuche mit Katalysatoren.

Die Befürchtung, dass bei der grossen Reaktionsfähigkeit des $KMnO_4$ einige der Katalysatoren chemisch mit dem Permanganat reagieren könnten und auf diese Weise eine gewisse Menge von katalysierenden Zersetzungsprodukten bilden würden, kann nach einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von S. Roginsky und L. Saposnikow, nach der dieselben Oxyde auch katalytisch auf die Zersetzung von

Tabelle 7.

Zeit in Min.	Bad-tempe-ratur	Volumen des entw. O_2 aus					Anmerkungen
		$KMnO_4$ + NiO	$KMnO_4$ + CuO	$KMnO_4$ + Al_2O_3	$KMnO_4$ + CdO	$KMnO_4$ ohne Kat.	
40	112	1·9	0·7	0·15	0·1	0·2	$KMnO_4$ wurde im Achatmörser zerrieben und mit den Katalysatoren gemischt. NiO — aus Nickelcarbonat (bei niedriger Temp.) CdO — aus $CdCO_3$ CuO aus $Cu(OH)_2$ Al_2O_3 — chem. rein
60	117	4·3	0·7	0·30	0·2	0·3	
90	119	7·0	1·1	0·20	0·0	0·3	
120	122	9·8	1·25	0·30	0·0	0·3	
150	123	12·7	1·35	0·35	0·05	0·35	
180	128	15·3	1·6	0·40	0·05	0·40	
210	144·5	20·9	2·2	0·75	0·45	0·60	
240	157	30·4	3·2	1·1	0·85	0·90	
270	168	40·5	5·3	1·6	1·34	1·0	
300	178	47·3	9·2	2·4	1·84	1·05	
330	190	55·8	17·7	4·6	2·6	1·25	
360	203	66·8	31·9	12·4	4·2	1·45	
395	211·5	77·2	50·5	31·1	15·1	6·4	
420	215·5	83·6	63·7	41·9	32·5	21·6	
450	219	87·3	79·3	56·1	54·1	50·4	
530	227	90·7	85·5	90·9	90·0	88·2	
560	229	90·7	89·7	90·9	90·4	88·8	

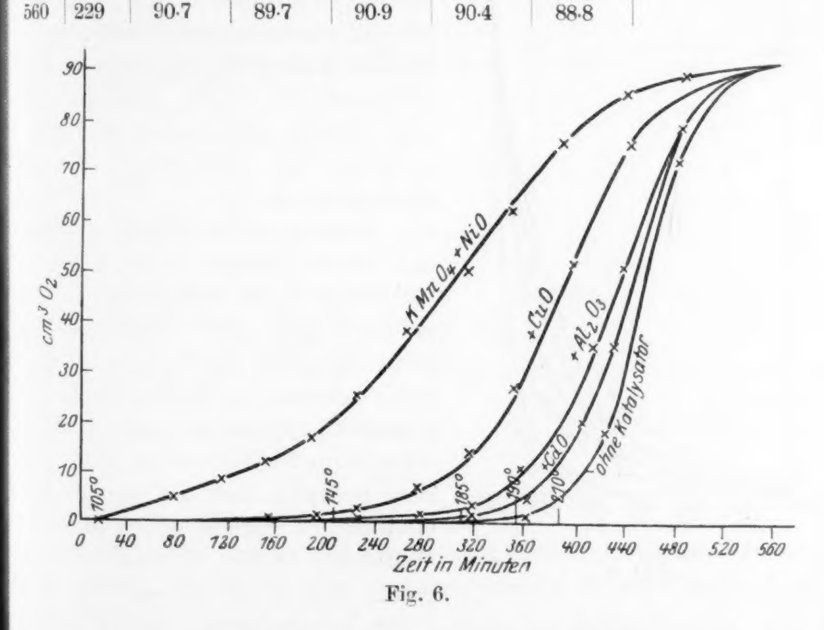


Fig. 6.

HgO, einer bestimmt nicht autokatalytischen Reaktion wirken, als unwahrscheinlich hingestellt werden.

Die Aktivität der katalysierenden Oxyde ist natürlich von der Herstellungsweise und den Trockenmethoden stark abhängig. Eisen-

Tabelle 8. Kontrollversuch. Gasentwicklung aus den reinen Oxyden.

Zeit in Min.	Badtemperatur	Entwickeltes Gas aus			
		NiO	*CuO*	Al_2O_3	*CdO*
0	105	0·0	0·0	0·0	0·0
35	121	0·4	0·2	0·2	0·1
55	124	0·4	0·15	0·25	0·0
75	144	1	0·4	0·5	0·25
95	165	1·6	0·6	0·85	0·6
115	175	1·7	0·7	0·9	0·8
145	198	1·8	0·9	1·0	1·5
175	203	1·8	1·0	1·0	1·9
210	220	1·95	1·1	1·1	2·0

oxyd z. B., das durch thermische Zersetzungen von Eisenoxalat gewonnen wurde, steht an Aktivität nur den hochaktiven Nickeloxydpräparaten nach, während Eisenoxyd aus Sulfat oder Hydroxyd mittlere Aktivität hat, schliesslich Eisenoxyd Kahlbaum „mit Garantieschein" ausserordentlich wenig aktiv ist. Die Abstufung der katalytischen Aktivität des Fe_2O_3 geht parallel mit anderen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Farbe, Korngrösse usw.

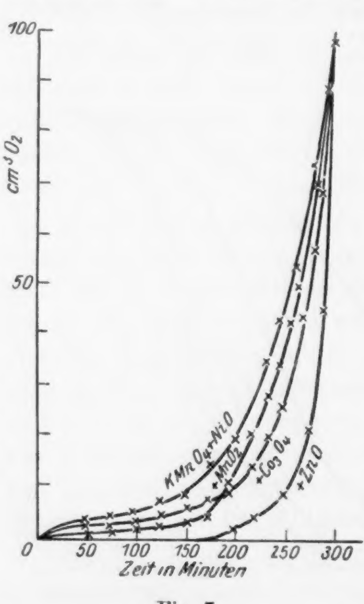


Fig. 7.

Analoge Beobachtungen kann man bei den übrigen Oxyden machen.

Wenn auch diese Faktoren die Anordnungen der Katalysatoren ihrer Aktivität nach zu einer relativen machen, so kommt doch der obigen Gruppenanordnung eine gewisse innere Bedeutung zu, wenn man bedenkt, dass die spezifischen chemischen Eigenschaften des betreffenden Stoffes es nicht ermöglichen, ihm jeden bei anderen möglichen Aktivitätsgrad zu geben. Gut katalysierende Oxyde bilden eine engbegrenzte Gruppe physikalisch und chemisch ähnlicher Stoffe. Die typischsten sind intensiv schwarz, schwarzbraun oder braun gefärbt, viele sind Leiter 1. Ordnung, die Mehrzahl ist paramagnetisch (vgl. Tabelle 9).

Nach K. FAJANS sind diese Eigenschaften Kennzeichen einer Auflockerung des Gitters bei der Deformation der Elektronenbahnen. Dies kann man zu der katalytischen Wirkung dadurch in Beziehungen bringen, dass man entweder das katalytische Feld des festen Oxydes mit dem deformierten Feld seines positiven Ions gleichsetzt oder durch die Annahme, dass deformierte Elektronenbahnen bei der Katalyse irgendeine besondere Rolle spielen.

Tabelle 9.

Katalysator	Farbe	Leitvermögen 1. Ordng.	Katalytische Wirkung auf				
			$KMnO_4$	$KClO_3$	HgO	Ag_2O	and. Reaktionen
NiO	schwarz-grau / gräul.-schwarz	+ T.[1]	stark	stark	stark	stark	O_3; H_2O_2 u. a.
Co_3O_4	schwarz	?	„	„	„	„	H_2O_2 u. a.
MnO_2	schwarz-braun	+ B S.	„	„	„	„	O_3; H_2O_2 u. a.
Fe_2O_3	rot-braun	+ B.	„	„	„	„	viele and.
CuO	schwarz / braun-schwarz	+ B.	gut	gut	gut	gut	BaO_2; H_2O_2 u a.
Mn_3O_4	rot-braun	?	„	„	„	„	
SnO_2	gelb	+ T.S.	„	„	„	?	
Ag_2O	schwarz-braun	?	„	„	[2]	—	
PbO	gelb; rot	?	„	„	„	?	
Cr_2O_3	grün	?	„	„[3]	[3]	gut	viele and.
ZnO	weiss	+ T.	kat.	kat.	kat.	kat.	viele org. Reak.
CdO	orange-gelb	+ B.S.[4]	schwach	„	gut	gut	BaO_2 u. a.
PbO_2	schwarz-braun	+ B.S.	„	gut		?	H_2O_2; O_3 u. a.
Al_2O_3	weiss	—	„	schwach	schwach	gut	viele org. Reak.
MgO	„	—	sehr schw.	„	„	schwach	„
TiO_2	„	—	„	„	„	?	—
SiO_2	„	—	nicht	„	nicht	?	einige and. Reak.

Die von uns verwandten Oxyde sind gute Katalysatoren für eine ganze Reihe von Reaktionen. So katalysieren z. B. NiO, MnO_2, Fe_2O_3,

[1]) B. = BÄDECKER, Ann. d. Phys. **22**, 749. 1907. S. = STREINZ, Ann. d. Phys. **9**, 854. 1902. T. = TAMMANN und BREDEMEIER, Z. anorg. u. allg. Chem. **144**, 64. 1925. [2]) Zersetzt sich unterhalb der katalysierten Zersetzungstemperatur des AgO. [3]) Chemische Umsetzung. [4]) Wandelt sich über 200° in besser leitende Modifikation um.

die Zersetzung von Ozon nach LE BLANC und SACHSE[1]), CdO und CuO die Zersetzung von BaO_2 nach HEDVALL[2]); die Wirkung dieser Oxyde auf die Zersetzung von H_2O_2 und $KClO_3$ ist auch schon längst bekannt (Tabelle 9).

Als erster hat L. W. PISSARJEWSKY[3]) mit seinen Schülern eine systematische Untersuchung der katalytischen Wirkung einer Reihe von Oxyden und Metallen auf die beiden letztgenannten Reaktionen vom Standpunkt der modernen Kinetik und der Elektronentheorie der Katalyse durchgeführt. Ein Vergleich unserer Werte mit seinen Untersuchungen für $KClO_3$ zeigt, dass in beiden Fällen die gleichen Oxyde maximale Aktivität zeigen.

Da bei den oben genannten Reaktionen Beispiele für Reaktionen in allen drei Aggregatzuständen vertreten sind, kann man die verwandten Oxyde als Gruppenkatalysatoren für mit Sauerstoffentwicklung verbundene Zersetzung in allen drei Aggregatzuständen betrachten.

Um die Gruppenanordnung der Katalysatoren für andere Reaktionen bestätigt zu finden, hat der eine von uns die Wirkung der bei Permanganat angewandten Oxyde auf die Zersetzung von HgO und Ag_2O[4]) untersucht.

Das Ergebnis war, dass sowohl für die Grösse der Aktivität als auch für die Gruppenanordnung der Katalysatoren (mit Ausnahme einzelner Spezialfälle) die Verhältnisse mit denen beim Permanganat völlig identisch sind.

Bei der H_2O_2-Zersetzung muss eine andere Anordnung Platz greifen, die sich wahrscheinlich aus dem Unterschied des Elementarprozesses erklärt, der bei der Zersetzung von $Hg^{\cdot\cdot}O''$, Ag_2O'' und $K^{\cdot}MnO_4$ aus einem intrakristallinen und intramolekularen Elektronenübergang vom Sauerstoffion auf das positive reduzierende Ion besteht, bei der $H_2^{\cdot}(O_2)''$-Zerlegung aus einem Zerfall des Molekülions des Sauerstoffs[5]).

---

[1]) LE BLANC und SACHSE, Z. Elektrochem. **32**, 204. 1926. [2]) HEDVALL, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **107**, 163. 1918. [3]) PISSARJEWSKY, Das Elektron in der Chemie der Lösungen und der Elektrochemie (russisch) in Scientific Magazine of the Chem. Catheder of Katerijnoslaw (Ukraine). S. 165. [4]) Die Angaben sind der noch nicht veröffentlichten Arbeit von S. ROGINSKY und SAPOSNIKOW (Ag_2O) und S. ROGINSKY, SAPOSNIKOW und KUTSCHEREVKO (HgO) entnommen. [5]) Über den Elektronenbau von H_2O_2 und anderen Superoxyden vgl. L. PISSARJEWSKY und M. ROSENBERG, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 1927.

Zusammenfassung.

1. Es wird die thermische und katalytische Zersetzung von festem Kaliumpermanganat und Ammoniumbichromat untersucht und der autokatalytische Charakter der Reaktionen nachgewiesen.

2. Die Erklärung der Selbstbeschleunigung der Reaktion von HINSHELWOOD und BOWEN wird widerlegt. Der Einfluss der Korngrösse auf den Verlauf der Zersetzung wird erklärt.

3. Es wird für feste autokatalytische Reaktionen gezeigt, dass die Gleichung von OSTWALD nicht anzuwenden ist. Ausgehend von der Betrachtung des Prozesses der Neubildung und Verbreitung von Reaktionskeimen in einem einzelnen Kristall wird eine neue Reaktionsgleichung aufgestellt, deren Anwendbarkeit auf die Kaliumpermanganatzersetzung gezeigt wird.

4. Es wird die Wirkung einer Reihe von Oxyden auf die Kaliumpermanganatzersetzung untersucht. Die Oxyde werden nach ihrer Aktivität in Gruppen geordnet und Parallelen zwischen katalytischer Wirksamkeit und physikalischen Eigenschaften aufgezeigt. Ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Kristallstruktur ist dabei nicht zu merken.

Dem Direktor des ukrainischen Wissenschaftlichen Instituts für physikalische Chemie, Herrn L. PISSARJEWSKY, sagen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für die wertvollen Ratschläge und für das rege Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat.

Dnjepropetrowsk (Ukraine), S. S. S. R.
Wissenschaftl. Institut f. physikal. Chem.

Zur Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte organischer Verbindungen.

Von

Manfred Dunkel.

(Aus dem Hauptlaborat. des Werkes Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 28.)

Während wir für den Energiegewinn bei der Herstellung einer chemischen Bindung in den GRIMM-FAJANSschen Spaltarbeiten ein quantitatives Mass haben, mit dem leicht zu operieren ist, fehlt bisher ein ähnlicher Rechenmechanismus für die Ermittlung der assoziativen Kräfte, die die Moleküle untereinander betätigen. Es wäre aber namentlich in der organischen Chemie erwünscht, eine Einheit zu erhalten, in der sich die Wirkungen der Moleküle aufeinander quantitativ ausdrücken lassen. Nach allen Erfahrungen ist anzunehmen, dass sich auch die zwischenmolekularen Kräfte in ähnlicher Weise additiv zusammensetzen, wie die übrigen physikalischen Eigenschaften der Molekeln. Wir finden diese Annahme auch überall dort bestätigt, wo wir die physikalischen Wirkungen der Assoziationskräfte untersuchen. Es ist nur zu entscheiden, welche ihrer Äusserungen am prägnantesten ist und zudem so gut experimentell untersucht, dass ihr Verhalten an einer möglichst grossen Anzahl Verbindungen verglichen werden kann. Hierfür stehen uns drei Eigenschaften zur Verfügung, erstens der Binnendruck und damit die Oberflächenspannung, zweitens die VAN DER WAALSsche Molekularattraktion bzw. die Wurzel aus ihr, auf deren additiven Charakter schon VAN LAAR hingewiesen hat, und schliesslich die Siedepunktsregelmässigkeiten[1]), die durch Verdampfungswärme und Verhältnis der Phasenvolumina bestimmt sind.

Wirklich umfassendes Material liegt aber nur bei den aus den Dampfdrucken zu ermittelnden Verdampfungswärmen vor. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. KURT H. MEYER habe ich die hier waltenden Beziehungen untersucht und glaube im folgenden den additiven Charakter sichergestellt zu haben, sofern nicht nahe beieinander

[1]) Ferner die ihrer physikalischen Bedeutung nach etwas unübersichtlicheren SUTHERLANDschen Konstanten.

liegende niedrige Pole sich zu einem Pol höherer Ordnung zusammensetzen.

Streng vergleichbar sind natürlich nicht die Verdampfungswärmen, sondern nur die Sublimationswärmen am absoluten Nullpunkt. Wir könnten sie aus der exakten Dampfdruckformel

$$RT \ln p = -\lambda_0 + c_{p_0} T \ln T + T(\psi_{\text{gas}} - \psi_{\text{kond.}}) + Ti \qquad (1)$$

berechnen, wenn bei einer genügenden Anzahl von Verbindungen die Messungen der Entropien bis zu sehr tiefen Temperaturen durchgeführt wären. Das ist aber nicht der Fall. Man ist daher nur in der Lage, eine Aussage über den Dampfdruck von Flüssigkeiten von der allgemeinen Form

$$RT \ln p = -\lambda_0' + c_{p_0} T \ln T - \varepsilon T^2 + Ti' \qquad (2)$$

zu benutzen. Hier hat λ_0' bereits eine andere Bedeutung als in (1). Sein absoluter Wert ist kleiner. Auf seinen physikalischen Sinn kommen wir weiter unten zurück.

Im allgemeinen ist aber in (2) $\frac{d^2(RT \ln p)}{dT^2}$ sehr klein, die Gleichung also sehr unempfindlich gegen Variation der Konstanten. Die mangelnde experimentelle Genauigkeit, mit der viele Sättigungsdrucke gemessen sind, erschwert die Zuordnung noch weiter. Es gelingt nur in Ausnahmefällen, aus den experimentellen Daten brauchbare zweite Differentialquotienten zu bilden.

Da aber die Prüfung an einem möglichst umfangreichen Material erwünscht ist, blieb nichts anderes übrig, als probeweise auf die Augustsche Formel:

$$RT \ln p = -\lambda_1 + TB \qquad (3)$$

zurückzugreifen. Hier ist von der geringen Temperaturabhängigkeit des Ausdrucks

$$c_{p_0} \ln T - \varepsilon T \qquad (4)$$

Gebrauch gemacht worden. (4) ist innerhalb eines nicht zu grossen Temperaturbereichs nahezu konstant. Sein Mittelwert kann daher zu i' geschlagen werden. Wir erhalten dann mit dieser zweigliedrigen Formel eine viel grössere Empfindlichkeit gegen Variation der Konstanten, und viel besser vergleichbare Werte.

Die von uns angenommene Temperaturunabhängigkeit des Verhältnisses der Phasenvolumina zwingt uns, nur solche Werte von λ_1 zu betrachten, die aus dem gleichen Temperaturintervall gewonnen

sind[1]). Wir vernachlässigen ja die allmähliche Abnahme von Δc_p mit der Temperatur in dem uns zugänglichen Gebiet, weswegen λ_1 kleiner wird als λ_0. Durch die Vernachlässigung erhalten wir einen parallelen Fehler im Entropieglied, von dem wir annehmen können, dass er für gleiche Gruppen im Molekül gleich gross ist. Er dürfte daher weder bei der Berechnung der Inkremente der Verdampfungswärmen noch im Entropieglied etwa vorhandene Additivitäten erheblich stören. Bei allen diesen Vereinfachungen begünstigt uns der Umstand, dass die Beiträge der Integrale bei tiefen Temperaturen zum Entropieglied klein sind.

Unser λ_1 ist demnach nicht die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt[2]), sondern das Potential, unter dem ein Molekül in der Flüssigkeit zwischen 0 und 100° zu stehen scheint, und ein Ausdruck für die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen. Den in cal gemessenen Wert des Potentials pro Mol möchten wir in Analogie zur Molrefraktion und dergl. als Molkohäsion MK bezeichnen.

Bei der Ermittlung der Inkremente ergibt sich, dass im Falle der Substitution durch nicht polare oder annähernd nicht polare Gruppen, also Pole sehr hoher Ordnung, als niedrigster unabhängiger Baustein nicht das einzelne Atom, sondern das durch eine vollständige Elektronenachterschale charakterisierte Radikal zu wählen ist.

Wir werden im folgenden wahrscheinlich machen, dass, infolge des schnellen Abfalls der Kräfte hoher Pole mit dem Abstand, nur derjenige Teil der Wirkungssphäre einer nicht polaren Gruppe einen Beitrag zur Gesamtkohäsion liefert, der zugleich Teil der Moleküloberfläche ist.

Das nach aussen wirkende Inkrement MK verhält sich also zu dem Inkrement der freien Gruppen MK_f wie die aussen liegende Oberfläche O zur Gesamtwirkungssphäre. (Die Wirkungssphären sind stets als dünne Schalen idealisiert.)

Also $MK = MK_f \frac{O}{\pi d^2}$ (d = Durchmesser des Wirkungsbereichs).

Wir müssen daher erwarten, dass im Innern des Moleküls liegende Gruppen ein kleineres Inkrement haben, als weiter aussen befindliche.

Bei polaren Gruppen, im wesentlichen also Dipolen, wirken die Momente auch noch in grösserer Entfernung. Das aus ihnen resul-

---

[1]) Aus diesem Grunde mussten wir uns auf die Behandlung der aliphatischen Verbindungen beschränken und auf die substituierten aromatischen Verbindungen verzichten. [2]) Ebensowenig ist dies übrigens λ_0'.

tierende Potential ist weit wesentlicher für unsere Inkremente, als dasjenige nicht polarer Radikale. Bei grosser Nähe zweier polarer Gruppen im Molekül werden sich ihre Momente zu einem höheren Pol zusammensetzen, dessen Wirkung nach aussen mit einer höheren Potenz von $\frac{1}{r}$ abfällt[1]). Das ist namentlich der Fall, wenn zwei Dipole aneinander hängen. Es ist z. B. unmöglich, das $COOH$-Inkrement additiv aus den Werten für CO und OH zusammenzusetzen. Man hat vielmehr stets zu überlegen, was als niedrigster unabhängiger polarer Baustein zu betrachten ist.

Bemerkt sei noch, dass der Versuch λ_0' aus den in einigen Fällen vorliegenden λ_T-Werten zu bestimmen, zu sehr ungenauen Resultaten führt. Nur beim Methyl- und Äthylalkohol lassen sich Molkohäsionen abschätzen, die aber nicht nur wesentlich über unserem λ_1, sondern auch über den λ_0'-Werten der Nernstschen Dampfdruckformel liegen.

Ausrechnung der Inkremente.

Die im folgenden verwendeten Daten sind aus den im Landolt-Börnstein angegebenen Dampfdrucken berechnet[2]).

Tabelle 1.

Normale Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Verb.	λ_1	ΔCH_2	λ_1 ber.	Δ ber. — exp.
CH_4	2160*[3])			
C_2H_6	3570*	(1940)	3580	+ 10
C_3H_8	4510	940	4570	+ 60
C_4H_{10}	5595	1085	5560	— 35
C_5H_{12}	6560	965	6550	+ 10
C_6H_{14}	7580	1020	7540	+ 40
C_7H_{16}	8710	1130	8530	— 180
C_8H_{18}	9515	805	9520	+ 5
	im Mittel:	990		

[1]) Es tritt also eine gegenseitige Absättigung ein. Extremfälle einer solchen Absättigung sind die Lactonbildung aus Oxycarbonsäuren und die Betainbildung aus Aminosäuren. [2]) Alle Konstanten für p in Atm. [3]) Mit einem Stern bezeichnete Molkohäsionen sind aus Daten unter 0° berechnet.

Tabelle 2. Isokohlenwasserstoffe.

Verb.	λ_1	Δ norm. — iso	λ_1 ber.	Δ ber. — exp.
C_4H_{10} – iso	4860	735	4980	+ 60
C_6H_{14} – di – iso	7015	565		
C_8H_{18} – di – iso	8980	535		

Tabelle 3. Einwertige Alkohole.

Verb.	λ_1	$\Delta\ CH_2$	Δ Alk. — K.W.	λ_1 ber.	Δ ber. — exp.
CH_3OH	9180	(820)	(6720)	9040	(— 160)
C_2H_5OH	10000	1030	6430	10030	+ 30
$n-C_3H_7OH$	11030	900	6520	11020	— 10
$n-C_4H_9OH$	11930		6435	12010	+ 60
$i-C_4H_9OH$	11470	1020	6610	11440	— 30
$i-C_5H_{11}OH$	12450			12430	— 20
		im Mittel: 980			

Δ normal — iso : 460

Das Inkrement für die aliphatische CH_2-Gruppe ergibt sich somit zu 980 bis 990 cal. Der Ersatz von CH_3 durch CH_2OH erhöht λ_1 um 6500 cal. Nehmen wir λ_1 des Äthans als zweimal MK_{CH_3}, so erhalten wir $MK_{OH} = 7250$ cal. Ähnlich lässt sich $MK_{-\overset{|}{C}H-}$ aus Δ norm.-iso berechnen.

In allen Fällen sind die Anfangsglieder der Reihe wegen der uns unbekannten Änderung der Moleküloberfläche aus zu schliessen. Wir erhalten also

Tabelle 4.

Gruppe	$-CH_3$	$-CH_2-$	$-\overset{|}{C}H-$	$-OH$[1]
MK	1780	980	— 380	7250

Wir können in ähnlicher Weise aus andern homologen Reihen die Inkremente anderer Gruppen berechnen, wobei wir auch dort, wo nur wenige Daten zur Verfügung stehen, aus den Siedepunktsregelmässigkeiten die Richtigkeit der verwendeten Inkremente prüfen können.

[1]) Korrekt $MK_{CH_2OH} = 8240$ cal.

In der Gleichung (3) soll sich ja nicht nur λ_1, sondern auch B additiv zusammensetzen. Und zwar muss von einem gewissen Punkt ab der Zuwachs in allen homologen Reihen gleich sein, da sich dann die innere Energie in allen Fällen um den gleichen Betrag ändert. Beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck ist die linke Seite von (4) gleich Null, und wir erhalten

$$T_S = \frac{\lambda_a + n M K_{CH_2}}{B_a + n b_{CH_2}},$$

wobei sich λ_a und B_a auf die von uns als Ausgangspunkt der Rechnung gewählte Verbindung bezieht und n die Zahl der neu hinzu gekommenen CH_2-Gruppen bezeichnet. Da b_{CH_2} überdies in allen Reihen annähernd gleich sein muss, erhalten wir eine scharfe Prüfmethode. Wir finden z. B. in der Reihe der Paraffinkohlenwasserstoffe ($\lambda_a = \lambda_{\text{Butan}} = 5560$, $B_a = B_{\text{Butan}} = 20{\cdot}3$, $b_{CH_2} = 0{\cdot}905$).

Tabelle 5.

Verb.	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$
T_S ber.	274	309	341	370·5	398·5	423·5	446·5	468·5	489	508
T_S exp.	274	309	343	371	399	424	446	468	488	507

Verb.	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{17}H_{36}$	$C_{18}H_{38}$
T_S ber.	526·5	543	559	574	588
T_S exp.	526	?	561	?	590

und für die Alkohole ($\lambda_a = \lambda_{C_3H_7OH}$, $b_{CH_2} = 0{\cdot}8$).

Verb.	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$C_5H_{11}OH$	$C_6H_{13}OH$
T_S ber.	370	389·5	411	431
T_S exp.	370	390	411	431

Verb.	$C_7H_{15}OH$	$C_8H_{17}OH$	$C_9H_{19}OH$	$C_{10}H_{21}OH$
T_S ber.	451	469	487	503·5
T_S exp.	449	469	487	504

Die Zählung darf erst beim Butan bzw. Propylalkohol beginnen, da andernfalls, unter Annahme einer Zickzackstruktur für die normale Kohlenwasserstoffkette, der Zuwachs an innerer Energie pro CH_2-Gruppe noch nicht konstant ist, wie sich leicht an Fig. 1 erläutert.

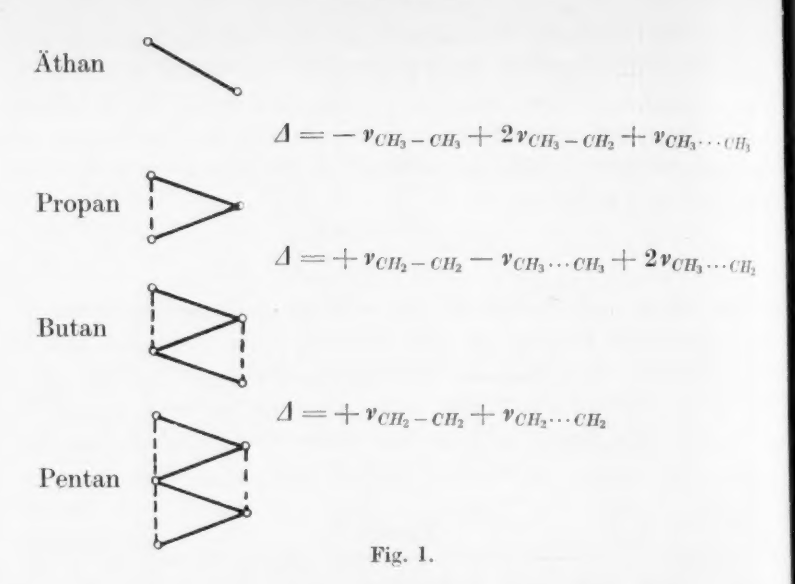


Fig. 1.

Erst vom Butan- bzw. n-Propylalkohol an ist der Zuwachs an innerer Energie konstant gleich $\nu_{CH_2-CH_2} + \nu_{CH_2\cdots CH_2}$. Schwingungen noch entfernterer Gruppen gegeneinander dürften wegen des schnellen Abfalls der Kräfte so hoher Pole nicht mehr stören.

Im folgenden sind die Inkremente zunächst aus den Dampfdrucken der niedrigeren Glieder der Reihe ausgerechnet und an den höheren geprüft worden.

Mit dem Inkrement $MK_{COOH} = 8970$ (aus drei Säuren),

$$B_{C_3H_7COOH} = 29{\cdot}2 \quad b_{CH_2} = 0{\cdot}85$$

erhält man für die normalen Säuren:

Tabelle 6.

Verb.	C_3H_7COOH	C_4H_9COOH	$C_5H_{11}COOH$	$C_6H_{13}COOH$
T_S ber.	434	455	475	493·5
T_S exp.	435·4	458·4	478	496·5

Verb.	$C_7H_{15}COOH$	$C_8H_{17}COOH$	$C_9H_{19}COOH$
T_S ber.	516	527	543
T_S exp.	510·5	527	543

Amine $MK_{NH_2} = 3530$ (aus zwei Aminen) $b_{CH_2} = 0 \cdot 9$, $B_{C_3H_7NH_2} = 23 \cdot 5$.

Verb.	$C_3H_7NH_2$	$C_4H_9NH_2$	$C_5H_{11}NH_2$	$C_6H_{13}NH_2$
T_S ber.	323	352	378	403
T_S exp.	322·5	350·8	377	402—03

Verb.	$C_7H_{15}NH_2$	$C_8H_{17}NH_2$	$C_9H_{19}NH_2$	$C_{10}H_{21}NH_2$
T_S ber.	426	448	468	490
T_S exp.	426	453	468	490

Äther $MK_{-O-} = 1630$ (aus drei Äthern), $b_{CH_2} = 0 \cdot 88$, $B_{(C_2H_5)_2O} = 23 \cdot 4$.

Diäthyl	Äthylpropyl	Dipropyl	Propylbutyl	Dibutyl
307·2	337	364·5	390	414
307·5	336·6	364	390·1	414

In analoger Weise lassen sich die übrigen in Tabelle 7 angegebenen Inkremente errechnen:

Tabelle 7.

Gruppe	MK	B_a	b_{CH_2}
$-CH_3$ $=CH_2$	1780	—	—
$-CH_2-$ $=CH-$	990	C_4H_{10}: 20·3 —	0·905 —
$-\overset{\vert}{C}H-$	− 380	—	—
$-O-$	1630	$(C_2H_5)_2O$: 23·4	0·88
$-OH$	7250	C_3H_7OH: 30·0	0·8
$=CO$	4270	$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$: 26·2 $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7$: 27·3 $C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$: 28·35	0·82 0·82 0·83
$-CHO$	4700	C_3H_7CHO: 23·2	0·86
$-COOH$	8970	C_3H_7COOH: 29·2	0·85
$-COOCH_3$	5600	—	—
$-COOC_2H_5$[1]	6230	—	—
$-NH_2$	3530	$C_3H_7NH_2$: 23·5	0·9
$-Cl$	3400	C_3H_7Cl: 21·95	0·85
sowie unsicherer			
$-F$	2060	—	—
$-Br$	4300	—	—
$-J$	5040	—	—
$-NO_2$	7200	—	—
$-SH$	4250	—	—

[1]) Die $COOC_3H_7$-Gruppe ist dann normal um 990 cal grösser.

Mit Hilfe von Tabelle 7 lassen sich die Siedepunkte in den homologen Reihen bei jedem beliebigen Druck berechnen, bei dem das Verhalten des Dampfes noch nicht zu sehr vom idealen abweicht. b_{CH_2} ist, wie gefordert, nahezu konstant. Bei isomeren Verbindungen, wie den Ketonen, ergibt sich für die Isomeren gleiche Molkohäsion, aber verschiedene innere Energie. Sie ist in der Methylalkylreihe am niedrigsten, in der Propylalkylreihe am höchsten.

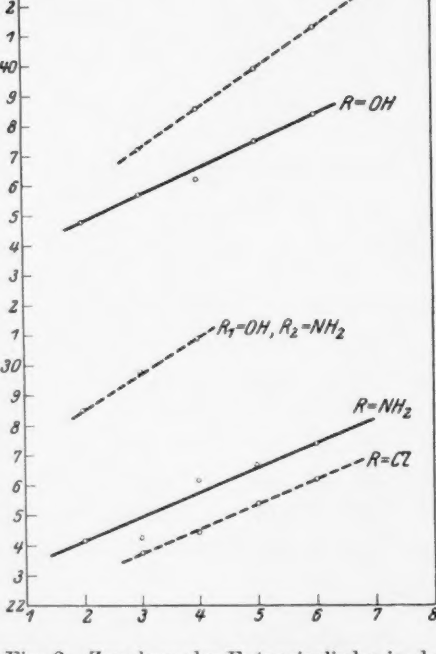
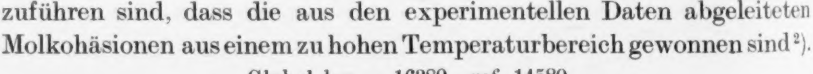


Fig. 2. Zunahme des Entropiegliedes in den Reihen $R(CH_2)_nR$.

Die nächste Aufgabe ist die Ermittlung der Molkohäsion komplizierterer Verbindungen aus den oben angeführten Inkrementen. Zunächst seien Verbindungen betrachtet, bei denen die Substituenten an zwei verschiedenen C-Atomen sitzen. Leider wird hier bereits das experimentelle Material sehr dürftig.

Dort, wo wir bei annähernd nicht polaren Gruppen, wie dem Chlor, berechnete und gefundene Werte vergleichen, ist die Übereinstimmung gut. Z. B. Äthylenchlorid ber. 8760, gef. 8500[1]).

Bei den mehrwertigen Alkoholen treten Abweichungen von der Additivität auf, die aber zum Teil darauf zurückzuführen sind, dass die aus den experimentellen Daten abgeleiteten Molkohäsionen aus einem zu hohen Temperaturbereich gewonnen sind[2]).


Glykol ber. : 16380 gef. 14580
Glycerin ber.: 23020 gef. 23330.

Die weitere Prüfung kann wieder nur aus den Siedepunktsregelmässigkeiten erfolgen. Bei nicht vorhandener gegenseitiger Störung

---

[1]) Nach Int. Crit. Tables. Vol. III. pag. 213ff. [2]) Beim Glykol sind zudem die experimentellen Daten sehr wenig in sich konstant.

muss in der Reihe $R—CH_2—CH_2—R$, $R—CH_2—CH_2—CH_2—R$ usw. ΔB konstant, also die Kurve in Fig. 2 eine Gerade sein.

Das trifft zu. Allerdings ist die Neigung, d. h. b_{CH_2} bei den mehrwertigen Säuren und den Oxaminen zu gross. Im ganzen können aber keine Bedenken bestehen, auch hier die Molkohäsion aus den Inkrementen aufzubauen.

Wenn die Substituenten am selben Kohlenstoffatom sitzen, tritt die schon oben erwähnte Überschneidung der Wirkungssphären bei nicht oder schwach polaren Gruppen, bei stark polaren ausserdem noch die gegenseitige Überlagerung der Momente hinzu.

Als Beispiel für nicht polare Substituenten seien die gechlorten Derivate der Paraffinreihe untersucht. Wir finden für

Tabelle 9.

	λ_1	B	Δ	λ_1 ber.
CH_3Cl	5245	21·0		5180
CH_2Cl_2	6810	21·7	1565	7790
$CHCl_3$	7360	22·1	550	9800
CCl_4	7720	22·3	360	

Wir sehen, je mehr Cl-Atome an dem Zentralatom sitzen, desto kleiner wird die Zunahme der Molkohäsion pro Cl-Atom. Beim Methylchlorid stimmen berechnete und gefundene Werte noch ausgezeichnet überein (MK_{Cl} ist aus den höheren Gliedern der Reihe ermittelt!). Beim Methylenchlorid ist aber bereits ein Defizit von 900 cal vorhanden selbst wenn man berücksichtigt, dass MK_{CH_3} durch MK_{CH_2} zu ersetzen ist. Der Grund hierfür ist in dem Überschneiden der Wirkungssphären zu sehen. Wenn man hiervon weitergeht und berechnet, wie gross denn der Radius der Wirkungssphären rein muss, um die obigen Abweichungen zu erklären, so kommt man zu 1·6 bis 1·8 Å, also zu Werten, die wegen unserer zu kleinen Kohäsionsenergie etwas kleiner sind, als die sonst ermittelten. Wir glauben, dass dies sehr für unsere Annahme spricht.

Die Abweichungen sind in ähnlichen Verbindungen stets ähnlich.

	λ_1 [1]	Δ	
1, 1 $C_2H_4Cl_2$	7740		
1, 2 $C_2H_4Cl_2$	8500	760	Δ CH_2Cl_2: ber. — exp. 900
1, 1, 1, 2 $C_2H_2Cl_4$	9080		
1, 1, 2, 2 $C_2H_2Cl_4$	9890	790	ber. aus CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ 1000

[1]) Nach Int. Crit. Tables.

In ähnlicher Weise ergibt sich, dass die Inkremente für $-CH_{3al}$, $-CH_{2al}$, $-CH_{2cykl}$, $-CH_{ar}$ sich zueinander verhalten wie der Anteil ihrer Wirkungssphäre bei einem Radius von 1·7 Å, der an der Molekül-oberfläche liegt. Für die Paraffine ist hierbei wieder Zickzackstruktur angenommen. Abstände der Atome nach den röntgenographischen Daten. Die annähernde Gleichheit der Molkohäsion für gesättigte und ungesättigte Verbindungen zeigt, dass es für die zwischenmolekularen Kräfte, im Sinne GRIMMS, nur auf die Elektronenhülle und nicht auf die tief im Innern liegenden Atomkerne ankommt. (Diese spielen dagegen eine Rolle im Entropieglied.)

Bei mehreren, aneinander hängenden, polaren Substituenten schliesslich können wir nur einige qualitative Aussagen machen. Wir müssen im allgemeinen für derartige Gruppen wie $COCl$, $COOH$ oder $CONH_2$ ein neues Inkrement aus den experimentellen Daten ermitteln. Auch höhere Pole können durch starke Momente in ihrer Nähe beeinflusst werden, wie z. B. aus der niedrigen Verdampfungswärme der Essigsäure hervorgeht. Betrachten wir die Anfangsglieder unserer Reihen, so finden wir mit unseren Inkrementen folgende Werte für MK_{CH_3}:

CH_3COOH	CH_3CH_3	CH_3NH_2	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3COOCH_3	CH_3OCH_3
800	1760	2150	1930	1845	2190	1790

Also bei sonst leidlicher Konstanz fällt der Wert für die Essigsäure glatt heraus.

Bei zwei gleichen polaren Gruppen, die aneinander hängen, braucht das resultierende Inkrement durchaus nicht kleiner zu sein als die Summe der Einzelinkremente. Im Gegenteil, wenn der Polabstand des resultierenden Systems infolge gegenseitiger Abstossung sehr gross wird, steigt sogar die Molkohäsion. So sind z. B. Oxalsäure und Oxamid feste, kaum sublimierbare Substanzen, was bei reiner Additivität nicht vorauszusehen ist. Erinnert sei auch an die Viscosität und den niedrigen Dampfdruck von H_2O_2 und N_2H_4.

Vielfach wird schliesslich die gegenseitige Abstossung so stark, dass mehrere gleichartige Substituenten an einem C-Atom gar nicht nebeneinander beständig sind; eine Beobachtung, die dem organischen Chemiker wohl bekannt ist.

Ergebnisse.

Innerhalb der durch die Art unserer Behandlung gesteckten Grenzen glauben wir sichergestellt zu haben, dass sich die Molkohäsion organischer Verbindungen in erster Näherung additiv in übersichtlicher Weise aus einzelnen Inkrementen zusammensetzen lässt. Das bedeutet also, dass mit steigendem Molekulargewicht auch die scheinbare Molkohäsion steigt, namentlich, wenn in dem Molekül viele stark polarisierbare Gruppen, wie das Hydroxyl, vorhanden sind, und eine Überlagerung der elektrischen Momente nicht zu befürchten ist. Die von uns gegebenen numerischen Daten sind allerdings nur als vorläufige zu betrachten und in späterer Zeit durch die Sublimationswärmen am absoluten Nullpunkt zu ersetzen.

Man dürfte weiterhin zu der Aussage berechtigt sein, dass sich isomere Verbindungen gleicher Molekülgrösse und mit ähnlichen Gruppen an der Moleküloberfläche niemals grundlegend in bezug auf ihre Kohäsionskräfte unterscheiden können. Erweisen sich zwei Substanzen gleicher Bruttozusammensetzung (in bezug auf die Radikale) das eine Mal als flüchtig und das andere Mal als nicht destillierbar, so muss das Molekulargewicht der zweiten Substanz höher sein als das der ersten.

Wenn also die Verdampfungswärme mit der Molekülgrösse steigt, so wird schliesslich der Zustand eintreten, dass die Verdampfungswärme grösser wird als die zur Trennung einer Hauptvalenz nötige Arbeit. Wenn wir annehmen, dass die einzelnen Oszillatoren im Molekül voneinander unabhängig sind und sich klassisch verhalten, zwei Vereinfachungen, die für den Sinn des nachfolgenden Resultats ohne Einfluss sind, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Molekül von der Energie E und S Freiheitsgraden ein Freiheitsgrad von mehreren gleichwertigen die kritische Energie ε_{kr} hat, ist:

$$\frac{N_r}{N} = \frac{\sum_{kr} e^{-\frac{\varepsilon_{kr} \cdot S}{E}}}{\sum_{S} e^{-\frac{\varepsilon_S S}{E}}}$$

wobei im Zähler über die kritischen, im Nenner über alle Freiheitsgrade zu summieren ist[1]). Die Zerfallswahrscheinlichkeit steigt also sowohl mit steigendem $\frac{E}{S}$ wie mit steigender Anzahl der kritischen Frei-

[1]) Dies gilt natürlich nur, solange unser System noch so klein ist, dass seine Schwankungen durch Hinzufügung weiterer Systeme beeinflusst werden.

heitsgrade, da ε_{kr} konstant bleibt. Demgegenüber wird die Wahrscheinlichkeit, dass von der Gesamtenergie eine genügende Menge als translatorische Energie zur Überwindung der Kohäsionskräfte zur Verfügung steht, immer geringer, da in dem hierfür massgebenden Ausdruck

$$\frac{N_t}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{E} S}}{\sum_S e^{-\frac{\varepsilon_S S}{E}}}$$

der Zähler mit steigender Verdampfungswärme immer kleiner wird.

Wir kommen also an die Grenze, wo

$$\frac{N_t}{N_r} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{E} S}}{\sum_{kr} e^{-\frac{\varepsilon_{kr} \cdot S}{E}}}$$

so klein wird, dass überhaupt keine Destillation, sondern nur noch Zersetzung zu erwarten ist.

Invasion und Solvatation von Gasen in Wasser.

Von

Georg-Maria Schwab und Emil Berninger.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 28.)

Die Invasionskoeffizienten verschiedener mässig löslicher Gase in Wasser werden gemessen und die aus ihren Verschiedenheiten gefolgerten Hydratationen der gelösten Gasmolekeln ihrem Temperaturkoeffizienten nach mit den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeiten in Zusammenhang gebracht.

Einleitung.

Während viele Grenzflächenreaktionen, in denen man früher die Diffusion für den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor hielt, neuerdings als echte chemische Geschwindigkeitsäusserungen aufgefasst werden[1]), ist dies bei der Auflösung der Gase in Flüssigkeiten nicht der Fall. Messungen von Adenay und Becker[2]) zeigen, dass diese Reaktion, die Invasion, einen nur geringen Temperaturkoeffizienten hat. Lewis und Whitman[3]) haben, nach früheren Ansätzen[4]), eine allgemeine Theorie in diesem Sinne ausgearbeitet und bestätigt gefunden.

Danach handelt es sich um die Diffusion durch zwei Grenzschichten, eine Gasschicht, die in Ruhe bleibt, und eine ebensolche Flüssigkeitsschicht, die beide miteinander an ihrer Berührungsfläche hinsichtlich der Konzentration des zu lösenden Gases im Verteilungsgleichgewicht stehen. Die Diffusionsgeschwindigkeit und damit zugleich die Lösungsgeschwindigkeit wird dann:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (P - P_i) = K_2 (C_i - C),$$

wo P den Druck in der Gasphase, C die Konzentration in der Lösung, P_i bzw. C_i Druck und Konzentration in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze bedeuten.

---

[1]) G.-M. Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**, 276. 1928. [2]) Adenay und Becker, Philos. Mag. **38**, 317. 1919; **39**, 385. 1920. [3]) Lewis und Whitman, Ind. and Eng. Chem. **16**, 1215. 1924. [4]) Bohr und Bock, Wied. Ann. Phys. **44**, 318. 1891. Roth, Z. Elektrochem. **15**, 328. 1909 und **16**, 714. 1910.

Bei schwerlöslichen Gasen, auf die wir uns beschränken, ist die Diffusion durch die Flüssigkeitsschicht so viel langsamer als die durch die Gasschicht, dass sie allein bestimmend ist, so dass man setzen kann:

$$C_i = C_G, \text{ der Gleichgewichtskonzentration,}$$

und
$$\frac{dx}{dt} = k_2 (C_G - C).$$

Von der Konstanten k_2 fordert LEWIS, da sie einen Diffusionskoeffizienten in der Flüssigkeit darstellt, dass sie bei festgehaltener Apparatur (d. h. Diffusionsweglänge) für alle Gase universell ist, und bestätigt das an einer Reihe von Gasen. Es sei hier vorweg genommen, dass die Abweichungen von diesem für unendliche Solvatation geltenden Satz ein Mittel für die relative Bestimmung der mittleren Solvatationszahlen an die Hand geben.

Da das experimentelle Material gering ist, insbesondere für mässig lösliche Gase, wurde das schon einmal von SCHWAB und HANTKE[1]) gestreifte Gebiet wieder aufgenommen.

Für die Reproduzierbarkeit solcher Versuche ist die Konstanz der Dicke der ruhenden Flüssigkeitsschicht sowie der Invasionsfläche notwendige Bedingung. Andererseits muss gerührt werden, damit die Konzentration in der Lösung überhaupt angebbar wird.

Wohl am vollständigsten erfüllt diese Bedingungen das Verfahren von ADENAY und BECKER (loc. cit.), eine Gasblase bekannter Oberfläche, nämlich eine solche in einem engen Rohr, durch die zu rührende Flüssigkeit aufsteigen zu lassen und die aus dieser Blase pro Durchgang gelöste Gasmenge zu messen. Unser Verfahren unterscheidet sich von dem der Autoren in verschiedenen Punkten: Wir verzichten auf eine Analyse der Flüssigkeit und beschränken uns auf die Druckmessung in der Blase bei konstantem Volumen; wir halten nicht, wie ADENAY und BECKER, den Druck in der Blase praktisch konstant, sondern lassen ihn von Ablesung zu Ablesung sinken, während die Lösungskonzentration steigt. Dadurch ändert sich die mathematische Auswertung etwas. Endlich führen wir Kapillarschliffe ein, die das bei uns feststehende Manometer mit der drehbaren Versuchsröhre verbinden. Dadurch gewinnt die Anordnung an Stossempfindlichkeit, aber auch an Bequemlichkeit und Raschheit.

---

[1]) SCHWAB und HANTKE, Z. physikal. Chem. **114**, 251. 1924.

Versuchsanordnung.

Die hierzu verwandte Apparatur ist folgende (Fig 1 und 2): *A* ist ein graduiertes, 1 m langes Rohr, das in einem Heizmantel *B* aus Glas von etwa 5 cm lichter Weite mittels Gummistopfen festgeklemmt ist. Das Rohr *A* ist mit einer Millimeterteilung versehen. Ein spiralförmig um *A* laufender Chromnickeldraht *H* ermöglicht eine Erwärmung

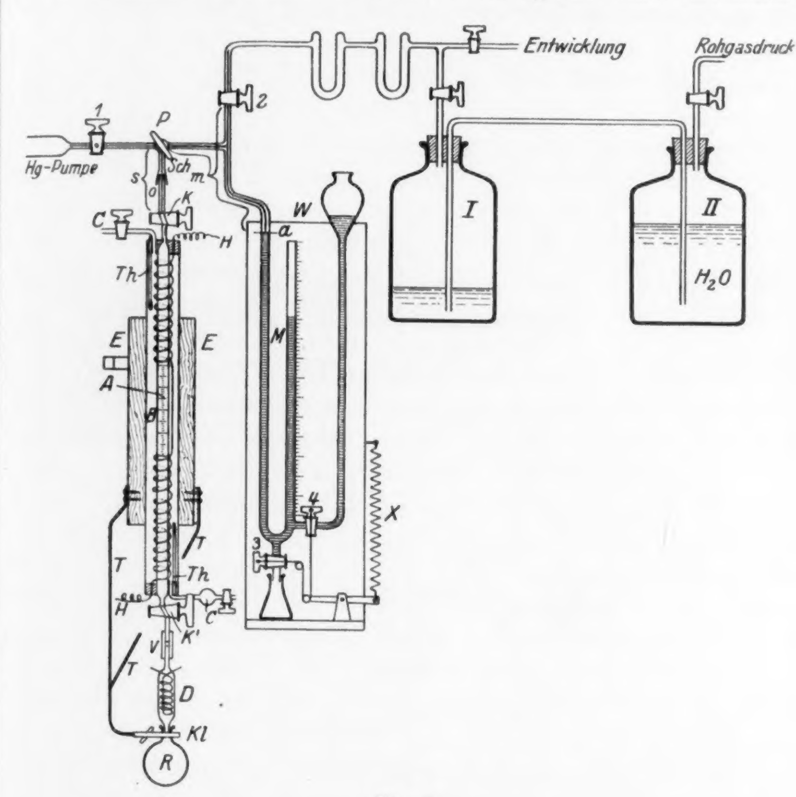


Fig. 1.

des um *A* im Heizmantel *B* befindlichen Wassers auf die gewünschte Temperatur, die zwei oben und unten mit in den Mantel *B* eingeführte Thermometer *Th* anzeigen und die von Hand reguliert wird. Zwei ebenfalls an den Enden des Heizmantels *B* durch die Gummistopfen gesteckte hahnverschlossene Rohre *C*, davon das eine mit Kugel, erlauben Wasserein- und -austritt bzw. Luftausdehnung. Auf die Enden des Rohres *A* sind zwei schiefgebohrte Kapillarhähne *K* und *K'*

aufgeblasen, von denen der eine (K) einen Kapillarschliff O trägt, während der andere (K') in einem kurzen kapillaren Stummel endet. Über diesen Stummel ist ein Stück Vakuumschlauch V gezogen, so

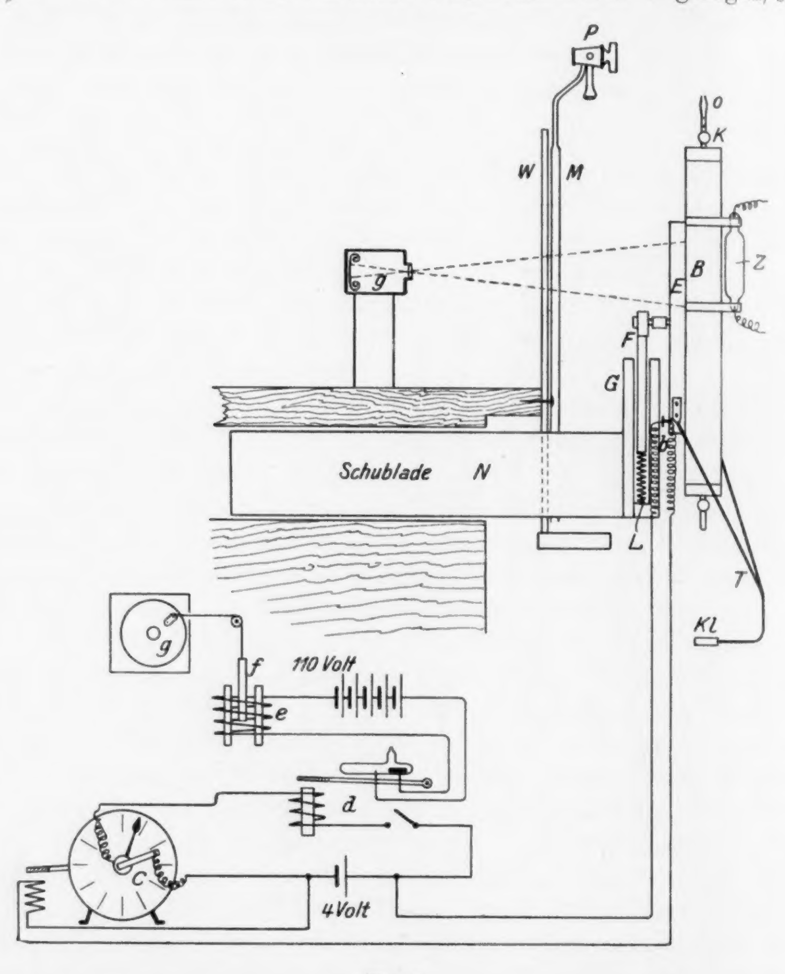


Fig. 2.

dass eine bruchfeste, dichte Verbindung mit einem kleinen Dimrothkühler D möglich ist. Dieser wieder kann mittels eines Schliffes an seinem unteren Ende auf einen $^1/_2$ Liter-Rundkolben R aufgesetzt werden. Die Anordnung Dimrothkühler D — Rundkolben R wird durch eine an zwei Eisenträgern T angelötete Klammer Kl noch be-

sonders gehalten. Der Heizmantel *B* mit eingeschlossenem Rohr *A*, Thermometern *Th* usw. ist auf einem 60 cm langen Holzrahmen *E* befestigt, der auch die Träger *T* trägt.

Der Rahmen *E* ist in seinem Mittelpunkt mittels eines Messinglagers um eine eiserne Achse drehbar, die auf der dem Rohr *A* abgewendeten Seite an einem Holzstempel *F* befestigt ist. So ist man imstande, den Rahmen *E* und die an ihm befestigte Anordnung völlig um die Achse zu drehen. Der Stempel *F* gleitet ab- und aufwärts beweglich in einem Rahmengehäuse *G*. Eine starke Stahlspirale *L* im Innern des Rahmens *G* bewirkt dauernd einen Druck nach oben und damit Schluss des Schliffes *Sch*. Das Rahmengehäuse *G* selbst ist auf einer Schublade *N* befestigt. Man kann also durch diese Anordnungen den beweglichen Teil der Apparatur nach vorn und hinten mittels der Schublade *N*, nach oben und unten durch den Schieber *F* bewegen und nach rechts und links um die Achse drehen. Fig. 2 zeigt: die Schublade *N* herausgezogen, den Schieber *F* in seiner höchsten Stellung, das Messrohr *A* nach oben gerichtet.

Der bewegliche Teil des Apparates kann nun mit Hilfe des Kapillarschliffes *O* und des Mutterschliffes *Sch* mit dem stabilen Teile dicht verbunden werden, wie Fig. 1 zeigt. Ein Dreiweghahn *P* mit den entsprechenden Zuleitungsrohren stellt eine Verbindung des Messrohres *A* entweder mit der *Hg*-Pumpe oder dem Manometer *M* und dem Gasreservoir *I* her. Die eben erwähnten, in Fig. 1 dreifach gezeichneten Glasrohrzuleitungen bestehen aus Kapillarglas. Zwei Hähne (1 und 2) gestatten einen Abschluss einerseits zur Vakuumpumpe, andererseits zum Gasbehälter. Das Manometer *M* ist ein offenes *Hg*-Manometer, das auf einem Brett *W* befestigt ist. Auf diesem ist, wie in Fig. 1 angedeutet, eine Millimeterskala mit Spiegel angebracht. Zwei Hähne (3 und 4) am Manometer ermöglichen einen Zu- und Ablauf des Quecksilbers und somit eine Feineinstellung der Quecksilbersäule. Die Hahnkücken selbst werden durch einen Drahtzug, der durch eine Spirale *X* über einen Hebel bewirkt wird, in ihren Schliff gedrückt, so dass ein Lockern der Kücken durch den Druck des Quecksilbers verhindert wird.

Die Gase werden in einer grossen Standflasche (*I*) über Wasser aufbewahrt und bei Gebrauch in das Messrohr gedrückt. Dies ermöglicht eine Standflasche (*II*), gefüllt mit vorher entlüftetem, dann jeweils mit dem betreffenden Gas gesättigtem Wasser, die mit der Flasche *I* durch eine Rohrleitung verbunden ist. Es wird zu dem

Zwecke Rohgas aus einer Stahlflasche oder einem grösseren Gasbehälter in *II* gepresst, das Wasser steigt nach *I* über und drückt das reine Gas in das Messrohr *A*, nachdem es vorher noch einmal gereinigt worden ist.

Arbeitsweise.

Man füllt in der Stellung der Fig. 2 den Rundkolben *R* mit destilliertem Wasser und setzt den kleinen Dimrothkühler *D* auf, der schon vorher mit dem Kapillarhahn *K'* am Messrohr durch den Gummischlauch *V* verbunden ist. Dann drückt man den Schieber *F* und mit ihm natürlich das Messrohr *A* nach unten, schiebt die Schublade *N* nach innen bis zum Anschlag, lässt den Schieber *F* los, sodass er durch den Druck der Spirale *L* nach oben getrieben wird und lässt so den Kapillarschliff *O* in seinen Mutterschliff *Sch* gleiten. Nun stellt man mit dem Dreiweghahn *P* die Verbindung Messrohr *A* — Quecksilberpumpe — Manometer her, öffnet die beiden Kapillarhähne *K* und *K'*, sowie den Hahn 1 zur *Hg*-Pumpe, während der Hahn 2 zum Gasbehälter geschlossen bleibt. Nach diesen Vorbereitungen beginnt man zu evakuieren und erwärmt das Wasser im Rundkolben 5 Minuten lang. Schon nach viel kürzerer Zeit ist seine Gasfreiheit an dem metallischen Anschlag an die Gefässwände erkennbar. Darauf lässt man es im Vakuum abkühlen. Man schliesst nun den oberen Kapillarhahn *K*, stellt den Dreiweghahn *P* so, dass er Manometer und *Hg*-Pumpe verbindet und das Messrohr *A* sperrt. Dann drückt man den Schieber *F* nach unten, sodass der Kapillarschliff *O* aus dem Mutterschliff *Sch* gleitet, zieht die Schublade *N* heraus und dreht nun nach Loslassen des Schiebers das Rohr um seine Drehachse. Es steht nun also der Rundkolben *R* oben, und das Wasser strömt mit Leichtigkeit in das evakuierte Messrohr. Ist die gewünschte Menge (etwa $^9/_{10}$ des Rohrvolumens) eingeflossen, schliesst man den Hahn *K'*, dreht wieder um und entfernt den Kolben *R* samt Kühler *D*. Jetzt kann man mit der Erwärmung des Wassers im Heizmantel bis zur geforderten Versuchstemperatur beginnen. Durch öfteres Herumdrehen und die dadurch erzielte Rührung des Wassers durch eine grössere im Heizmantel eingeschlossene Luftblase erzielt man einen völligen Temperaturausgleich über die Länge des Rohrs.

Nach diesen Vorbereitungen wird das zu untersuchende Gas eingefüllt. Zu diesem Zwecke bringt man den Schliff *O* durch die bekannten Handgriffe wieder in seinen Mutterschliff *Sch* und stellt durch

Drehen des Dreiweghahnes P wieder Verbindung Manometer—Messrohr—Hg-Pumpe her. Dann schliesst man den Hahn 1 zur Hg-Pumpe, öffnet den Hahn 2 zum Gasbehälter und den Hahn K zum Messrohr A. Es strömt nun Gas vom Gasbehälter I in den Vakuumraum des Messrohres. Der Druck des Gases wird auf eine Atmosphäre einreguliert, was nach Einstellung des Manometers M auf die konstante Marke a gemessen wird. Dann schliesst man den Kapillarhahn K, dreht den Dreiweghahn P so, dass er *Sch* sperrt, um die Luft fern zu halten, und kann nun den Schliff in bekannter Weise öffnen. Jetzt liest man die Grösse der Gasblase ab. Dann dreht man den Rahmen um, sodass die Blase langsam durch das entgaste Wasser steigt und dreht wieder zurück. Die Gasblase muss also zweimal das Rohr durchlaufen. Dabei beobachtet man mit einer Stoppuhr die Steigzeit. Dann bringt man den Schliff wieder in den Mutterschliff und evakuiert das kurze inzwischen mit Luft gefüllte Stück s zwischen Kapillarhahn K und Dreiweghahn P, nachdem man diesen zuvor umgedreht hat. Man schliesst den Hahn 1 zur Hg-Pumpe, öffnet den Gashahn 2 und lässt durch Drehen des Dreiweghahnes wieder Gas in den soeben evakuierten Raum einströmen, bis das Manometer wieder auf den vorigen Druck einsteht. Jetzt öffnet man den Kapillarhahn K zum Messrohr, und das Quecksilber im Manometer wird nun gemäss der Druckabnahme in der Gasblase über die Marke a hinaufsteigen. (Bei stärker löslichen Gasen lässt man vorsichtshalber zuvor etwas Hg ab.) Nun stellt man bei geöffnetem Kapillarhahn K das Quecksilber wieder auf die Marke a ein durch Ab- und Zufliessenlassen vermittels der beiden Hähne 3 und 4. Der Unterschied des Quecksilberstandes von der Marke bis zum Stand im offenen Manometerrohr ergibt die Druckabnahme in der Gasblase. Hat man abgelesen, so schliesst man wieder den Kapillarhahn K, dreht den Dreiweghahn P und zieht den Schliff heraus. Dann dreht man das Messrohr wieder zweimal herum, steckt den Schliff hinein und misst wie vorher die Druckabnahme. Dies wird solange fortgesetzt, bis sich auch nach vielen Umdrehungen keine Druckabnahme in der Gasblase mehr ergibt.

Im Laufe eines Versuches muss die Gasblase zur Bestimmung ihrer „bewegten Länge“ mehrmals photographiert werden. Die Aufstellung des dazu nötigen Apparates ist nach Fig. 2 ersichtlich. Verwendet wird ein einfacher kleiner Ernemannapparat g („Unette“, Format 2 : 3), dessen Gegenstandsweite mit Hilfe einer Vorsatzlinse auf 42 cm festgelegt ist. Die Blase, die durch eine Soffittenlampe Z

mit Mattscheibe beleuchtet wird (Fig. 2), wird durch den Rahmen E hindurch jeweils in dem Augenblicke photographiert, wo sie durch das Gesichtsfeld des Objektivs steigt. Die Anordnung, die das Abziehen des Photoverschlusses zur richtigen Zeit ermöglicht, ist folgende: Nach Beendigung einer Umdrehung schliesst der Rahmen E einen Kontakt b, der auf magnetischem Wege eine Uhr c desarretiert, die nach Ablauf der vorher eingestellten Sekundenanzahl über ein Relais d einen Elektromagneten e betätigt, dessen Anker f den Momentverschluss des Photoapparates g auslöst. Die Ausmessung der Photographien erfolgte mit einem durch Photographie eines Massstabes in gleicher Entfernung wie die Blasen hergestellten Objektmikrometer unter der Lupe.

Eine Schwierigkeit besteht bei den Versuchen in der Herstellung geeigneter Hahnfette, deren Zusammensetzung ein sicheres Arbeiten bis zu unseren hohen Temperaturen gewährleistet, ohne dass eine allzugrosse Verunreinigung des Lösungsmittels zu befürchten ist.

Eichungen.

Vor Beginn der Versuchsreihen wurden sowohl die beiden Thermometer Th wie auch das Messrohr A geeicht. Die beiden Thermometer wurden mit einem von der PTR geeichten Normalthermometer von 10° zu 10° verglichen. Die Eichung des Messrohres wurde durch Auswägen mit Hg vorgenommen und ergab: Für den nichtgraduierten Raum vom Hahn K bis zur Marke 0·00 : $v_0 = 0{\cdot}54$ cm³; für den Rauminhalt eines Zentimeters Rohrlänge: $a = 0{\cdot}936$ cm³. Der wahre Inhalt y des Raumes vom Hahn K bis zu einer bestimmten Marke x ergibt sich hiermit aus der Formel: $y = v_0 + a \cdot x$. Auf die gleiche Weise wurde das andere Ende des Rohres geeicht.

Bestimmung des „schädlichen“ Raumes.

Unter „schädlichem“ Raum wird verstanden: 1. der Raum s von Oberkante Hahn K bis an den Dreiweghahn P, 2. der Raum m vom Dreiweghahn P bis zur Marke a am Manometer und zum Hahn 2 zum Gasbehälter. Die Bestimmung des Raumes s bzw. m wurde manometrisch ausgeführt. Eine Gasmenge, die den betreffenden Raum unter Atmosphärendruck erfüllt, wurde in einen bekannten, evakuierten Teil des Messrohrs A expandiert und das Volumen s bzw. m aus der Druckänderung berechnet. Aus drei gut übereinstimmenden Messungen ergab sich so $s = 0{\cdot}24$ cm³, für m nach der gleichen Methode: $m = 0{\cdot}436$ cm³.

Fehlerquellen.

Die durch ungenaue Volumen- und Druckablesungen auftretenden Fehler sind sicher gering gegenüber den örtlichen und zeitlichen Schwankungen der Temperatur, die sicher nicht kleiner als $\pm 1°$ sind. Jedoch zeigte es sich im Laufe der Versuche, dass die Reproduzierbarkeit der Lösungsgeschwindigkeiten unter gleichen Bedingungen eine noch grössere Schwankungsbreite aufweist, als diesen Temperaturschwankungen entspricht, vermutlich infolge unkontrollierbarer Verunreinigungen der Oberfläche. Wir schätzen die Genauigkeit unserer Mittelwerte aus dieser überwiegenden Fehlerquelle heraus auf etwa $\pm 10\%$.

Gegenstand der Messungen.

In vorliegender Untersuchung interessierte besonders die Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit für eine grössere Zahl von Gasen. Der grösste bisher bestrichene Temperaturbereich (in den Arbeiten ADENAYS und BECKERS) erstreckte sich bis 35° C. Die folgenden Versuche dagegen erstrecken sich über einen Bereich von 20° C bis 80° C, der durch die Hahnfettfrage gegebenen Grenze.

Die gemessenen Gase sind: O_2 (zum Anschluss an die früheren Untersuchungen), H_2, CO_2, N_2O, C_2H_4, C_2H_2.

O_2 wurde aus $KMnO_4$ hergestellt und über KOH gereinigt (MOSER[1]), S. 63).

H_2 wurde als reinster Elektrolytwasserstoff aus der Apparatur von SCHWAB und SEUFERLING[2]) entnommen.

CO_2 wurde in einem KIPPschen Apparate aus vorher gereinigter Beschickung entwickelt und nach MOSER (Reindarstellung von Gasen, S. 115) über Kupfersulfatbimsstein gereinigt.

N_2O wurde durch Erhitzen von $NaNO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ dargestellt und durch Destillation gereinigt (MOSER, S. 85).

C_2H_4 wurde aus H_3PO_4 und Äthylalkohol dargestellt und nach MOSER, S. 137 mit alkalischer Hydrosulfitlösung gereinigt.

C_2H_2 wurde aus CaC_2 und aus H_2O entwickelt und über $HgCl_2$-Lösung und $Na_2S_2O_4$ nach MOSER, S. 140 gereinigt.

---

1) MOSER, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920. 2) SCHWAB und SEUFERLING, Z. Elektrochem. **34**, 654. 1928.

Auswertung.

In der Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 (C_G - C)$$

können wir ausdrücken: x durch den Druck p in der Blase, C_G durch $\beta\, p$, wobei β der Verteilungsfaktor ist. Er stellt noch eine Apparatkonstante dar und steht mit dem BUNSENschen Absorptionskoeffizienten a in der Beziehung:

$$\beta = a \frac{V_{H_2O} \cdot T}{V_{\text{Blase}} \cdot 273}.$$

Wir drücken ferner die Konzentration des gelösten Gases durch den Druck aus, den es in der Blase ausgeübt hätte; also wir setzen $p_0 - p$ statt C. Dann geht k_2 in eine neue Konstante α über, und wir erhalten:

$$-\frac{dp}{dt} = \alpha (\beta p - (p_0 - p))$$

$$-\frac{dp}{dt} = \alpha (1 + \beta)\, p - \alpha p_0. \tag{1}$$

Da im Gleichgewicht: $\frac{dp}{dt} = 0$; $p = p_E$, so wird: $\alpha(1+\beta) p_E = \alpha p_0$ und daher:

$$1 + \beta = \frac{p_0}{p_E}. \tag{2}$$

(Wir ermitteln demnach β durch Extrapolation des Druckes auf die Geschwindigkeit 0; siehe weiter unten.)

Kombination von (1) und (2) und Integration ergibt:

$$-\ln (p - p_E) = \alpha (1 + \beta)\, t + C$$

und nach Auswertung der Integrationskonstanten $C (t = 0;\ p = p_0)$:

$$\ln (p - p_E) = \ln (p_0 - p_E) - \alpha (1 + \beta)\, t. \tag{3}$$

Demnach ist nach (1) $\frac{dp}{dt}$ eine lineare Funktion von p; dieser Sachverhalt dient zur Extrapolation von p_E und Bestimmung von β. In Gleichung (3) ist $\ln p - p_E$ eine lineare Funktion der Zeit; diese Tatsache dient zur Ermittlung des Neigungstangens $\alpha\, (1 + \beta)$ und damit von α selbst, der eigentlichen Geschwindigkeitskonstante, die in engster Beziehung zum „Invasionskoeffizienten" steht.

Das Vorhandensein der schädlichen Räume s und m bewirkt eine Korrektur. Im folgenden soll gezeigt werden, dass diese Korrektur in einem konstanten Faktor besteht. Es sei:

A = Atmosphärendruck.
$\Delta_1 p$ = Druckänderung der Blase nach der ersten Umdrehung.
$\Delta_2 p$ = „ „ „ „ „ zweiten „
$\Delta_n p$ = „ „ „ „ „ n-ten „
s = Volumen des schädlichen Raumes $(s + m)$.
V = „ der Blase.

Es beträgt nun nach der ersten Umdrehung
der Druck im Raume: $\bar{s} \mid A$
„ „ „ „ $V \mid A - \Delta_1 p$,
also der gemeinsame Druck P_1 nach Verbindung beider Räume:

$$P_1 = \frac{\bar{s}A + VA - V\Delta_1 p}{\bar{s} + V} = A - \gamma \Delta_1 p, \quad \text{wo} \quad \gamma = \frac{V}{\bar{s} + V} \text{ ist.}$$

Es beträgt nach der zweiten Umdrehung
der Druck im Raume: $\bar{s} \mid A - \gamma \Delta_1 p$
„ „ „ „ $V \mid A - \gamma \Delta_1 p - \Delta_2 p$
und P_2 nach Verbindung beider Räume:

$$P_2 = \frac{\bar{s}A - \gamma \Delta_1 p \bar{s} + VA - \gamma V \Delta_1 p - V\Delta_2 p}{\bar{s} + V}$$

$$= \frac{A(\bar{s} + V) - \gamma \Delta_1 p (\bar{s} + V) - V\Delta_2 p}{\bar{s} + V}$$

$$P_2 = A - \gamma \Delta_1 p - \gamma \Delta_2 p.$$

Allgemein: $$P_n = A - \gamma \Delta_1 p - \gamma \Delta_2 p - \cdots - \gamma \Delta_n p.$$

Somit werden die Druckänderungen durch den schädlichen Raum stets um denselben Faktor γ verändert.

Fig. 3 gibt ein Beispiel einer graphischen Auswertung eines Versuches (C_2H_4 bei 40°). Die Geradlinigkeit sowohl der differentiellen wie der logarithmischen Kurve in der Figur zeigt, dass die vorausgesetzten Gesetze tatsächlich erfüllt werden, und zwar ist das für alle gemessenen Gase bei allen Temperaturen der Fall. Es wird aus der $\frac{dp}{dt}$-Kurve p_E extrapoliert, daraus $1 + \beta$ berechnet. Aus der logarithmischen Kurve wird $\alpha\,(1 + \beta)$ bestimmt und daraus durch Division α (unkorrigiert) berechnet. Dieses α wird sodann mit der Korrektur für den schädlichen Raum γ versehen.

Für die Reduktion verschiedener Versuche auf gleiche Blasenoberfläche ist noch die Kenntnis dieser Oberflächen notwendig. Um nicht bei jedem der 125 Versuche eine Gleichung dritten Grades (siehe

Adenay und Becker, loc. cit.) lösen zu müssen, verfuhren wir in vereinfachter Weise. Vergleiche der Ruhlänge und der „bewegten Länge" der Blasen ergaben ein innerhalb der Fehler konstantes Verhältnis der Längen und damit näherungsweise der Querschnitte; das bedeutet, dass der die bewegte Blase umgebende strömende Wassermantel stets gleich dick war; diese Dicke ergab sich zu 0·52 mm. Mit Hilfe des so erhaltenen Radius der bewegten Blase und ihrer photographisch ermittelten Länge wurde ihre Oberfläche als Summe eines Zylinders und einer Halbkugel berechnet.

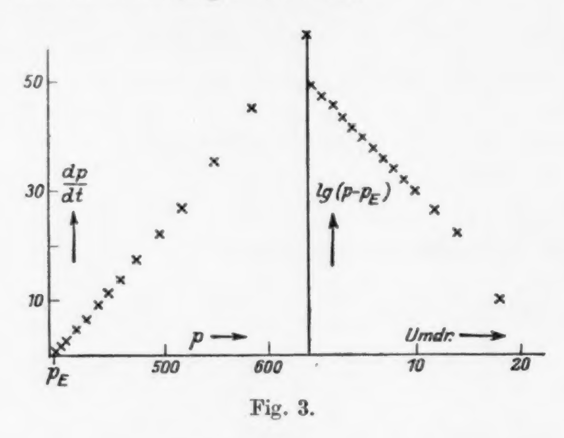


Fig. 3.

Ergebnisse.

In der beschriebenen Weise wurden für jedes Gas bei Temperaturen von 10° zu 10° je nach Übereinstimmung je zwei bis fünf Einzelversuche durchgeführt. Die Blasen- und Wasservolumina schwankten von Versuch zu Versuch nur um wenige Kubikzentimeter. Sämtliche Versuche wurden dann auf ein Blasenvolumen von 10 cm³, ein Wasservolumen von 90 cm³ und eine Blasenoberfläche von 40 cm² bezogen und ausserdem mit der Korrektur γ versehen. Die so erhaltenen Werte wurden dann gemittelt. Zeiteinheit ist dabei die doppelte Durchlaufszeit, die stets 20 Sekunden beträgt. Die Mittelwerte der α und β sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Besprechung der Ergebnisse.

Das eigentliche Mass der Geschwindigkeit, also das logarithmische Dekrement der Entfernung vom Gleichgewicht nach Gleichung (3), ist die Konstante $\alpha(1+\beta)$. Ihr Temperaturverlauf für die verschie-

Gas	Temperatur in Grad	α	β	$\alpha(1+\beta)$
O_2	20	0·0464	0·19	0·045
	30	0·063	0·21	0·076
	40	0·076	0·17	0·088
	50	0·064	0·17	0·074
	60	0·060	0·17	0·070
	70	0·094	0·18	0·111
	80	0·097	0·18	0·114
H_2	20	0·065	0·17	0·076
	30	0·065	0·16	0·075
	40	0·076	0·17	0·089
	50	0·093	0·15	0·107
	60	0·117	0·17	0·137
	80	0·162	0·17	0·190
N_2O	20	0·057	4·37	0·306
	30	0·075	2·80	0·284
	40	0·092	1·87	0·265
	50	0·112	1·60	0·29
	60	0·127	0·96	0·25
	70	0·152	0·67	0·25
	80	0·140	0·64	0·23
CO_2	20	0·057	6·52	0·43
	30	0·063	4·98	0·38
	40	0·072	4·42	0·39
	50	0·077	3·86	0·38
	60	0·079	3·71	0·37
	70	0·073	4·05	0·37
	80	0·043	6·52	0·32
C_2H_4	20	0·050	0·96	0·098
	30	0·067	0·81	0·123
	40	0·076	0·71	0·129
	50	0·082	0·66	0·137
	60	0·087	0·65	0·144
	70	0·098	0·58	0·155
	80	0·114	0·69	0·193
C_2H_2	20	0·066	6·50	0·49
	30	0·064	6·34	0·47
	40	0·067	5·88	0·46
	50	0·084	4·72	0·48
	60	0·075	5·23	0·47
	70	0·067	5·95	0·48
	80	0·069	6·49	0·52

denen Gase ist in Fig. 4 graphisch wiedergegeben. Es zeigt sich zunächst, dass diese absoluten Geschwindigkeiten sich von Gas zu Gas sehr individuell verhalten. Nicht nur, dass die leichtest löslichen Gase die grössten Geschwindigkeiten aufweisen (wegen der höheren Konzentration in der Grenzschicht, von der die Diffusion ausgeht), sondern

namentlich die Temperaturkoeffizienten zeigen die grössten Verschiedenheiten, selbst des Vorzeichens. Bei N_2O und CO_2 werden negative Temperaturkoeffizienten beobachtet, ein an sich seltenes Verhalten, bei C_2H_2 ist die Geschwindigkeit temperaturunabhängig.

Wir können den Einfluss der Löslichkeit auf die Geschwindigkeit eliminieren an Hand der Werte β für die Löslichkeit, die ja auch aus unseren Messungen hervorgehen. Die Temperaturabhängigkeit der β ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Zunächst einige Worte über diese Löslichkeiten selbst. Hinsichtlich der kleinen und wenig tempe-

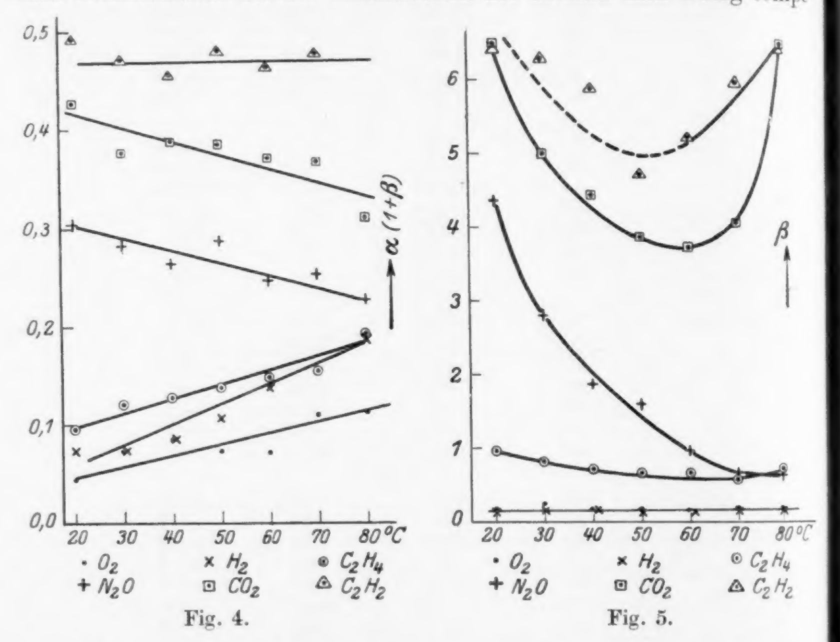


Fig. 4. Fig. 5.

raturabhängigen Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff decken sich unsere Ergebnisse mit denen der Literatur[1]). Für CO_2 lagen bisher nur Messungen bis zu 60° vor, die ein einsinniges Abfallen zeigen. Hier wird für dieses Gas unseres Wissens erstmals ein Minimum der Löslichkeit aufgefunden, wie es TAMMANN[2]) für alle Gase

[1]) Der Temperaturabfall von β ist geringer als der des gebräuchlichen Bunsenkoeffizienten wegen der auf S. 64 angegebenen Beziehung zwischen beiden.

Übrigens sind unsere Werte immer um einen gewissen Bruchteil kleiner als die bisher bekannten statisch gemessenen, wohl wegen des Einflusses kapillaraktiver Verunreinigungen auf die Sättigungskonzentration der Grenzschicht.

[2]) G. TAMMANN, Z. anorgan. Chem. **158**, 17. 1926.

fordert, bei denen die Löslichkeit kleiner als 1 (d. h. $\beta < 9$) und fallend ist. Dasselbe gilt von C_2H_2, das bisher nur bis 30° gemessen war. Für N_2O (ebenfalls bisher nur bis 30° bekannt) scheint das Minimum erst bei viel höheren Temperaturen zu liegen. Bei C_2H_4 ist es flach und wohl bei unserer Messgenauigkeit nicht festzulegen.

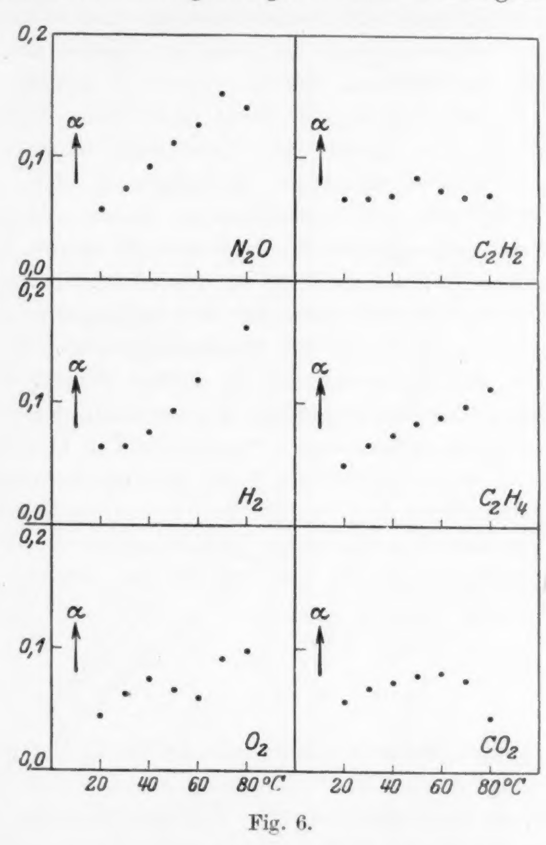


Fig. 6.

Die mit Hilfe dieser β bzw. $1+\beta$ von dem Einfluss der Löslichkeit befreiten Geschwindigkeiten α, die reine Diffusionsgrössen bei gleichem Konzentrationsgefälle sind, zeigt Fig. 6. Man bemerkt, besonders bei 20°, die auffallende und auch schon von Lewis und Whitman (loc. cit.) gefundene Tatsache, dass diese Werte für alle Gase einander fast gleich sind, obgleich die Geschwindigkeiten selbst $[\alpha(1+\beta)]$ um den Faktor 10 variieren. Dass es sich aber dabei nicht um ein streng gültiges Gesetz handelt, geht ausser aus den vorhandenen

Abweichungen vor allem daraus hervor, dass die Temperaturabhängigkeit durchaus individuell ist, wenn sie auch nun wenigstens gleichsinnig geworden ist.

Theoretischer Teil.

Man wird die annähernde Gleichheit der Invasionskoeffizienten wohl auf eine Verwischung der individuellen Eigenschaften durch die Wasserhülle zurückführen dürfen. (Es soll dabei dahingestellt bleiben, ob es sich um eine Bildung bestimmter Hydratmolekeln handelt, oder um eine durch diese Vorstellung in erster Näherung beschreibbare elektrodynamische Beeinflussung der umgebenden Wassermolekeln.) Die noch verbleibenden charakteristischen Unterschiede sind dann ein Anhalt für Unterschiede in der Hydratation.

Der Einfluss der Wasserhülle ist ein doppelter: Einmal vergrössert sie den effektiven Molekeldurchmesser und verlangsamt so die Diffusion; zweitens vergrössert sie das Molekulargewicht. Wenn wir den ersten Einfluss, der annähernd mit der dritten Wurzel der Hydratation geht, vernachlässigen gegenüber dem zweiten, der etwa mit der Quadratwurzel geht, so können wir wenigstens der Richtung nach die Hydratation der verschiedenen Gase miteinander vergleichen.

Aus der Annahme, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem resultierenden Molekulargewicht (Zentralmolekel + Wasserhülle) umgekehrt proportional ist, berechnet sich für zwei Gase (Indizes 1 und 2) leicht:

$$x_2 = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} x_1 - \frac{M_2 - \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} M_1}{18}.$$

Darin bedeutet M das Molekulargewicht der hydratfreien Molekel und x die Anzahl der an eine Gasmolekel angehefteten Wassermolekeln, die wir im folgenden kurz als „Hydratationszahl" bezeichnen wollen. Es sei wieder der Vorbehalt gemacht, dass es sich möglicherweise nur um eine Zahl handelt, die ein qualitatives Mass für die elektrische Wechselwirkung mit den umgebenden Wassermolekeln bildet.

Paarweise Kombination der Geschwindigkeiten für die sechs Gase bei gleicher Temperatur liefert so ein System von sechs Gleichungen für die Hydratationszahlen dieser Gase bei der betreffenden Temperatur. Es sind aber nur fünf davon unabhängig von einander, sodass nicht absolute Werte erhalten werden, sondern nur zusammen-

gehörige Wurzelgruppen. Es müsste dann noch eine spezielle Annahme über die Hydratationszahl eines Gases eingeführt werden, um die anderen festzulegen. Hiervon wurde jedoch abgesehen und dafür folgendermassen verfahren.

Die Temperaturkurven der α (Fig. 6) wurden durch gerade Linien approximiert, was wenigstens zwischen 20° und 60° zwanglos mög-

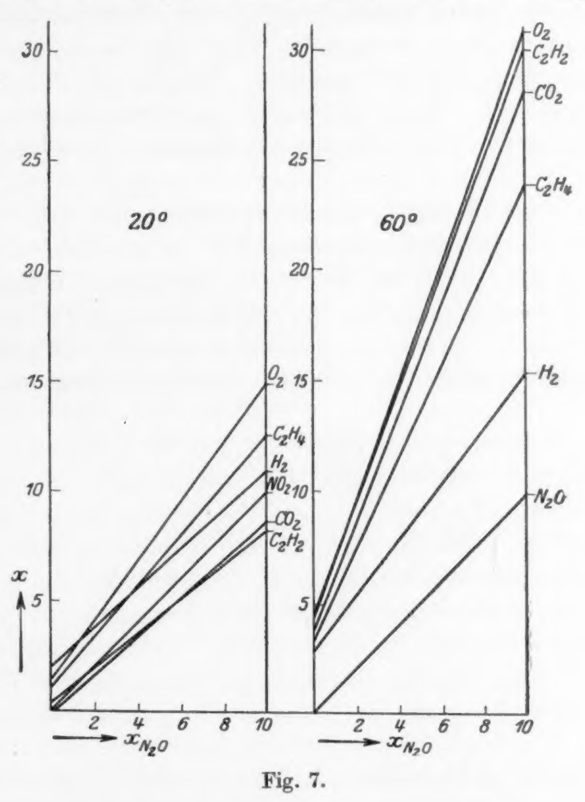


Fig. 7.

lich ist. (Nur für C_2H_2 wurde die Gerade nach kleinsten Quadraten ermittelt.) Aus diesen Geraden wurden dann ausgeglichene Werte für α ermittelt, die meist mit den direkt gemessenen übereinstimmen, und zwar für 20° und für 60°, zwei Temperaturen, die für alle Gase gerade noch auf dem absteigenden Ast der Löslichkeitskurven (Fig. 5) liegen.

Aus den so aufstellbaren zwei Gleichungssystemen wurden dann für beide Temperaturen in Fig. 7 die Systeme gerader Linien konstruiert, deren Ordinaten die Hydratationszahlen der verschiedenen

Gase angeben, wenn man für das Bezugsgas N_2O die durch die Abszisse gegebenen Werte annimmt.

Ganz ohne spezielle Annahmen für N_2O ist die Diskussion dieser Figuren sehr aufschlussreich. Sehen wir von geringen Hydratationen ab, wo die Unterschiede der hydratfreien Molekulargewichte Umstellungen und Überschneidungen bedingen, so sieht man, dass die Gase N_2O, H_2, C_2H_4, O_2 bei beiden Temperaturen übereinstimmend in der genannten Reihenfolge hydratisiert sind, und zwar auch annähernd beide Male in äquidistanter Anordnung. Völlig abweichend verhalten sich CO_2 und C_2H_2. Diese sind bei 20° am schwächsten hydratisiert, rücken aber bei 60° in die Nähe des am stärksten hydratisierten Sauerstoffes.

Wir können also ohne weiteres aussagen, dass der Temperaturkoeffizient der Hydratationszahlen dieser „anormalen" Gase sicherlich weit stärker positiv ist, als der der „normalen" übrigen. Damit steht im Zusammenhang, dass bei den höchsten gemessenen Temperaturen das α der anormalen Gase sogar abnimmt (Fig. 6), weil die steigende Hydratation die sinkende innere Reibung des Wassers überwiegt.

Es ist bezeichnend, dass die beiden nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz zusammengehörigen Gase O_2 und C_2H_4 zu derselben Gruppe gehören. Der grundsätzliche Unterschied der im Sinne Langmuirs „isosteren" Gase CO_2 und N_2O dürfte damit im Zusammenhang stehen, dass auch chemisch CO_2 das Anhydrid der Kohlensäure ist, N_2O aber nicht das der untersalpetrigen Säure.

Besonders frappant ist ein Vergleich dieses Resultates mit den Temperaturgängen der Löslichkeit in Fig. 5. Es zeigt sich sofort, dass die anormalen Gase auch diejenigen sind, bei denen um 60° herum ein Minimum der Löslichkeit auftritt. D. h.: Bei ihnen äussert sich die rascher steigende Affinität zum Wasser auch darin, dass ausserhalb des für die Hydratationsberechnung benutzten Gebietes der thermodynamisch geforderte (Tammann) Anstieg der Löslichkeit viel früher einsetzt als bei den übrigen betrachteten Gasen.

Die Messungen geben aus sich heraus nur Aufschluss über die Abstufung der Temperaturkoeffizienten der Hydratation. Bezüglich ihres Vorzeichens sei im folgenden unter allem Vorbehalt eine freilich plausible Betrachtung ausgeführt, die von einer Zusatzannahme ausgeht. Wie müsste sich die Diffusionsgeschwindigkeit ändern, wenn die Hydratation konstant bliebe?

Sie ist:

$$a = \frac{D}{d} \cdot k,$$

wo D den Diffusionskoeffizienten, d den Diffusionsweg und k eine Funktion des Molekulargewichts, also jetzt eine Konstante, bedeutet. D kann umgekehrt proportional der inneren Reibung des Wassers η gesetzt werden (STOKESsches Gesetz). d bedeutet die Entfernung von der Gasblasenoberfläche, in der die Konzentration von Sättigung auf den Wert im Innern der Lösung abgesunken ist. Wir dürfen wohl annehmen, dass diese Entfernung proportional ist der Entfernung, in der die Geschwindigkeit von dem Wert im Innern der (durch den engen röhrenförmigen Mantel an der Blase vorbeiströmenden) Lösung auf einen bestimmten Bruchteil abgesunken ist. Nehmen wir weiter an, dass in diesem röhrenförmigen Raume, ähnlich wie in einer Kapillare, das POISSEUILLEsche Gesetz gilt[1]), so folgt, dass diese Entfernung umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der inneren Reibung ist. (Wie zu erwarten, wird bei geringerer innerer Reibung die nicht gerührte Schicht dünner.)

Es folgt daraus bei konstantem k, d. h. konstantem Molekulargewicht (konstanter Hydratation):

$$\frac{a_{60^\circ}}{a_{20^\circ}} = \left(\frac{\eta_{20^\circ}}{\eta_{60^\circ}}\right)^{3/2} = \left(\frac{1004}{470}\right)^{3/2} = 3{\cdot}1.$$

Nun beträgt $\frac{a_{60^\circ}}{a_{20^\circ}}$ auch dort, wo es am grössten ist, bei N_2O, nur 2·30 und fällt bis auf 1·35 bei C_2H_2. Die wegen der starken Änderung der inneren Reibung zu erwartende Steigerung der Geschwindigkeit kommt also nicht voll zur Geltung, woraus geschlossen werden muss, dass bei allen Gasen die Hydratation mit steigender Temperatur zunimmt, nur eben bei CO_2 und C_2H_2 rascher, als bei den übrigen betrachteten.

Diese steigende Hydratation macht sich ganz allgemein bei allen Gasen in einer steigenden Löslichkeit einerseits, einer zu geringen Temperaturabhängigkeit der Invasionsgeschwindigkeit andererseits geltend. Während aber der erste, statische, Effekt bei Temperaturen unter 60° stets durch die löslichkeitserhöhende Wirkung der Molekelart I des Wassers (TAMMANN, loc. cit.) überwogen wird, kommt die steigende Hydratation bei dem dynamischen Effekt der Invasionsgeschwindigkeit auch in diesem Bereich bereits zur Beobachtung.

---

[1]) HAGENBACH, POGG. Ann. **109**, 385. 1860.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die aus der Druckänderung in einer durch Wasser aufsteigenden Gasblase Löslichkeit und Invasionskoeffizienten von Gasen in Wasser bei Temperaturen von Zimmertemperatur bis 80° C rasch zu bestimmen erlaubt.

Die betreffenden Grössen werden für O_2, H_2, N_2O, CO_2, C_2H_4 und C_2H_2 bestimmt.

Die absoluten Lösungsgeschwindigkeiten verhalten sich hinsichtlich ihrer Grösse und ihres Temperaturkoeffizienten sehr verschieden.

An Löslichkeiten wurden erstmalig bestimmt: die des CO_2 oberhalb 60° und die von N_2O, C_2H_4 und C_2H_2 oberhalb 30°. CO_2 und C_2H_2 erreichen ein Löslichkeitsminimum, die Löslichkeit von N_2O fällt rasch, die von C_2H_4 ändert sich wenig mit der Temperatur.

Die mit diesen Löslichkeiten umgerechneten Invasionskoeffizienten liegen bei 20° für alle Gase in derselben Grössenordnung, weisen jedoch verschiedene Temperaturkoeffizienten auf.

Die Unterschiede werden auf Unterschiede in der Wasserhülle zurückgeführt. Es wird eine Näherungsrechnung ausgeführt, die für jede Temperatur zusammengehörige Wertegruppen von Hydratationszahlen verschiedener Gase liefert. Ein Vergleich dieser Wertegruppen bei 20° mit denen bei 60° zeigt, dass CO_2 und C_2H_2 gegenüber den übrigen Gasen abnorm positive Temperaturkoeffizienten der Hydratation besitzen müssen. Das wird in Zusammenhang gebracht mit der Tatsache, dass gerade diese Gase Minima der Löslichkeit aufweisen.

Eine Abschätzung des Einflusses der inneren Reibung des Wassers führt dazu, dass jedenfalls für alle betrachteten Gase der Temperaturkoeffizient der Hydratationszahl positiv ist, analog dem der Löslichkeit in dem Gebiete höherer Temperaturen, wo der Einfluss der dynamischen Allotropie des flüssigen Wassers verschwindet.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. DIMROTH für das uns während der Ausführung der beschriebenen Versuche in seinem Institut freundlichst bewiesene Wohlwollen und Interesse.

Wir danken ferner der I. G. Farbenindustrie, A.-G. für Anilinfabrikation, insbesondere Herrn Prof. Dr. EGGERT, für das uns für die Aufnahmen freundlichst überlassene Filmmaterial.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
München, Chemisches Laboratorium des Staates.

Die Dipolmomente einiger Methan- und Äthanderivate.

Von

John Warren Williams[1]).

(Aus dem Englischen übersetzt.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 8. 28.)

Inhalt.

In einer Reihe von Arbeiten hatte der Verfasser Beziehungen zwischen dem Wert des Dipolmomentes und der Molekularstruktur von Benzolderivaten diskutiert. Die vorliegende Arbeit beginnt die Ausdehnung dieser Untersuchungen auf die Derivate des Methans und seiner Homologen. Es kann gezeigt werden, dass 1. bei Substitution in Methan für die verschiedenen Radikale nicht die gleichen charakteristischen Momente auftreten, wie bei Substitution derselben Gruppen in Benzol, 2. für Moleküle vom Typus $\alpha CH_2 . CH_2 . \alpha$ Näherungsrechnungen für die Richtung des charakteristischen Vektors des Substituenten gemacht werden können, 3. es vielleicht möglich ist, die verschiedenen in Methan substituierten Gruppen elektrisch zu charakterisieren.

In früheren[2]) Arbeiten hat der Verfasser für zahlreiche Moleküle den Wert des Dipolmomentes bestimmt. Es handelte sich — abgesehen von einigen Ausnahmen — fast ausschliesslich um Benzolderivate. Bei einer Diskussion dieser Werte im Hinblick auf die Molekularstruktur erwies es sich, dass sie die Grundlage zu weitgehenden Schlüssen über die Konstitution des Moleküls abgaben. Es konnte gezeigt werden, dass bei Substitution in den Benzolkern jedes Atom oder jede Atomgruppe durch ein mehr oder weniger definiertes Moment charakterisiert war, das man als Vektor, der in einer gewissen Richtung wirkte, auffassen konnte. Ebenso zeigte es sich, dass bei Substitution von zwei Atomen oder Atomgruppen (gleichen oder ungleichen) nur dann kein gegenseitiges Einwirken der Gruppen aufeinander angenommen werden darf, wenn diese Gruppen einfacher Natur sind. Im allgemeinen kann man nicht annehmen, dass der charakteristische Vektor der Gruppen in der Ebene des Benzolringes wirkt, so dass man für diese vektoriellen Betrachtungen das Bild eines dreidimensionalen Moleküls verwenden muss.

---

[1]) National Research Council Fellow in Chemistry. [2]) WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 174, 271 . . . 1928. Man vgl. auch die Aufsatzreihe „The Dielectric Constants of Binary Mixtures“, J. Amer. Chem. Soc. **49** und **50**.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die obigen Betrachtungen auf die Derivate des Methans und seiner Homologen auszudehnen. Auf Grund des bis heute vorliegenden Zahlenmaterials ist es noch nicht möglich, allgemeine Schlüsse auf die Moleküle dieses Typus zu ziehen. Die wichtigsten zur Zeit vorliegenden Beiträge[1]) zu diesem Gegenstand scheinen mir zu sein:

1. die Berechnungen der Dipolmomente der niederen Alkohole durch Debye[2]),

2. die Arbeit von Sänger[3]), die die Momente für die Molekülreihe CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, CH_2Cl_3 und CCl_4 enthält,

3. die vorläufigen Ergebnisse von Ebert und v. Hartel[4]) über Moleküle vom Typus $C\alpha_4$,

4. die Bestimmung des Dipolmomentes von n-Heptan und seiner Isomeren durch Smyth und Stoops[5]).

Die in diesen Arbeiten behandelten Moleküle vertreten die drei Typen $CH_3\alpha$, $CH_3 . CH_2\alpha$ und $\alpha . CH_2 . CH_2\alpha$. Betrachtet man die jetzt wohl allgemein für die niederen Alkohole[2]) angenommenen Werte, nämlich für

$$\text{Methylalkohol } \mu = 1{\cdot}64 \cdot 10^{-18} \text{ E.S.E.}$$
$$\text{Äthylalkohol } \mu = 1{\cdot}64 \cdot 10^{-18} \text{ E.S.E.}$$
$$\text{Propylalkohol } \mu = 1{\cdot}66 \cdot 10^{-18} \text{ E.S.E.,}$$

so kann man erwarten, dass bei Substitution eines anderen Atoms oder einer anderen Atomgruppe in Methan oder Äthan sich die Polarität des Moleküls in beiden Fällen praktisch durch den gleichen Wert darstellt, und dass dieser Wert das charakteristische Dipolmoment des betreffenden Atoms oder Radikals bei Substitution in einen einfacheren aliphatischen Kohlenwasserstoff ist. Daher sollte es möglich sein, die auf diese Art gefundenen Werte zu vergleichen mit denen, die früher bei Substitution derselben Gruppen im Benzolkern angegeben worden sind. Dieser Vergleich, obwohl nur in einigen Fällen möglich, wird den einen Teil der Diskussion bilden.

---

[1]) In diesem Zusammenhang verdient die Arbeit von Errera (Physik. Ztschr. **27**, 764. 1926) über die Dihalogenderivate des Äthan Erwähnung, doch hat der Verfasser absichtlich die Diskussion zunächst auf die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe beschränkt. [2]) Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 597. 1925. [3]) Sänger, Physikal. Ztschr. **27**, 556. 1926. [4]) Ebert und v. Hartel, Naturwiss. **15**, 668. 1927. [5]) Smyth und Stoops, Trans. Amer. Chem. Soc. **50**, 1883. 1928.

Die Moleküle vom Typus $a \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 a$ (Fig. 1) kann man aus zwei Teilen bestehend denken, deren jeder ein tetraedrisches Kohlenstoffatom und ein Atom oder Radikal besitzt, dessen charakteristisches Moment — als Vektor betrachtet — durch die Monomethan- bzw. -äthankomponente bestimmt ist. Die beiden Hälften sind durch chemische Valenz oder ein Elektronenpaar verkoppelt. Lässt man nun den charakteristischen Vektor der einen Hälfte des Moleküls bei festgehaltenem anderen Vektor um die Valenzrichtung rotieren, so muss es augenscheinlich für den rotierenden Vektor eine Stellung geben, in der das Moment des Moleküls gleich Null ist; ebenso können die für beide Molekülhälften charakteristischen Vektoren eine solche Stellung haben, dass ein maximales Moment für das Molekül resultiert. Für Zwischenlagen der Molekülhälften ergeben sich Zwischenwerte des Dipolmomentes. Die für die einzelnen Moleküle angegebenen Werte des Dipolmomentes sind in jedem Fall das Ergebnis experimenteller Bestimmungen und müssen als mittleres Moment des Moleküls gedeutet werden. Wenn man ferner annimmt, dass erstens die vertikale Komponente der beiden Vektoren stets gleich gross und entgegengesetzt gerichtet sind und deshalb vernachlässigt werden können, und zweitens, dass der Wert des charakteristischen Vektors für Atom oder Radikal in jeder Molekülhälfte durch das Moment desjenigen Moleküls gegeben ist, in dem eine derartige Gruppe in Methan bzw. Äthan substituiert ist, dann ist es möglich, den Winkel, den jeder der beiden Vektoren mit der Verbindungslinie der Zentra der beiden Tetraëder bildet, zu berechnen. Der fragliche Winkel ist der Winkel Θ der Zeichnung.

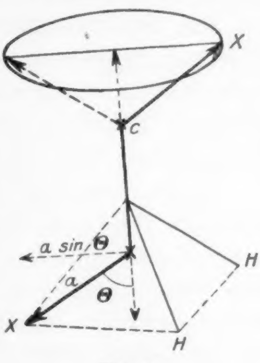


Fig. 1.

Die Zahlenwerte dieser Mitteilung erlauben eine Berechnung des Winkels in 5 Fällen. Die Deutung der erhalten Werte wird einen weiteren Teil der Diskussion bilden.

Experimentelles.

Die von Debye eingeführte Vorstellung der molekularen Polarisation ermöglicht eine Auswertung der Daten für Dielektrizitätskonstanten und Dichten gewisser binärer Gemische zur Berechnung

der Dipolmomente von gelösten Molekülen unter der Voraussetzung, dass das Lösungsmittel kein eigenes Moment besitzt. Die Einzelheiten der Rechnung finden sich an zahlreichen Stellen ausgeführt, weshalb sie hier nicht wiederholt werden sollen.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde die von Williams und Krchma[1]) beschriebene Methode verwandt. Sie ist eine einfache elektrische Resonanzmethode. Die Apparatur besteht aus drei unabhängigen Schwingungskreisen: zwei Oszillatoren und dem Empfängerkreis mit passender Verstärkung. Die Dichten der Lösungen wurden mit einem Pyknometer nach Ostwald und Sprengel bestimmt. Sämtliche Messungen wurden bei 25° C ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde stets Benzol verwandt.

Die untersuchten Substanzen, Äthylenbromid, Methyljodid, Äthyljodid, Äthylenjodid, Äthylenglykol, Acetonitril und Äthylencyanid, waren Kahlbaumpräparate höchsten Reinheitsgrades. Sie wurden ohne weitere Reinigung verwandt. Deshalb können unsere Resultate keine Ansprüche auf allerhöchste Genauigkeit machen. Die Genauigkeit der Daten entspricht aber durchaus den Anforderungen, die die vorliegende Untersuchung stellt. Aus der Dipoltheorie folgt nämlich $\left(\text{da } P = \frac{4\pi}{3} N \left[\gamma + \frac{\mu^2}{3kT}\right]\right)$, dass eine Verunreinigung von 1% absolut einer Substanz vom Moment 0 oder von einem Moment von der Grössenordnung der Momente der untersuchten Substanzen für das resultierende Moment einen durchaus zu vernachlässigenden Fehler bewirkt; nur für den Fall, dass die Verunreinigung ein besonders hohes Dipolmoment besitzt, wird der Fehler beträchtlich. Die Fehlergrenze der hier wiedergegebenen Resultate ist unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlerquellen auf alle Fälle geringer als 5%.

Sehr reines Äthylenchlorid erhielt ich durch die Freundlichkeit von Professor P. M. Gross von der Duke-University, der zur Zeit an diesem Institut arbeitet.

Das verwandte Benzol war Benzol Kahlbaum, „thiophenfrei“. Nach Trocknen über Phosphorpentoxyd wurde es fraktioniert destilliert; benutzt wurde die Fraktion mit Kp. 81·10° C bis 81·20° C bei 760 mm.

Die Werte für Methylchlorid, Äthylbromid, Methylalkohol und Äthylalkohol sind der Literatur entnommen. Sie können als die zur Zeit zuverlässigsten Werte betrachtet werden.

[1]) Williams und Krchma, J. Am. Chem. Soc. 48, 1888. 1926.

Die Berechnung der Dipolmomente der verschiedenen gelösten Moleküle erfolgte in der früher[1]) beschriebenen Art. Es wurden die üblichen Annahmen für den Betrag der Deformationen der Moleküle gemacht. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Dipolmomente.

Molekül	P_2	P''_2	P'_2	$\mu \cdot 10^{-18}$
Methylchlorid[2]) . . .	—	—	—	2·0[3])
Äthylenchlorid . . .	85	20	65	1·75
Äthylbromid[2]) . . .	—	—	—	1·86[4])
Äthylenbromid . . .	68	28	40	1·4
Methyljodid	72	20	52	1·6
Äthyljodid	86	25	61	1·7
Äthylenjodid	75	38	37	1·3
Methylalkohol . . .	—	—	—	1·64[5])
Äthylalkohol	73·5	16	57·5	1·63[6])
Äthylenglykol . . .	64	18	46	1·5
Acetonitril	250	12	238	3·4
Propionitril	258	16	242	3·4
Äthylencyanid . . .	330	21	309	3·8

Diskussion.

Die hier gegebenen Zahlenwerte ermöglichen nun in mehreren Fällen einen Vergleich der charakteristischen Momente der einzelnen Atome oder Radikale bei Substitution in Methan mit denen der gleichen Gruppen bei Einführung in den Benzolkern. Bevor wir zu diesem Vergleich schreiten wollen, sei aber festgestellt, dass für Einführung eines Jodatoms das gleiche Moment — innerhalb der Fehlergrenze der Messungen — bei Methan wie bei Äthan resultiert. Ebenso verhält es sich mit der Cyangruppe. Es ist schwer zu beweisen, ob diese Regel auch für Chlor und Brom gilt, doch erscheint dies ziemlich wahrscheinlich. Diese Tatsache stützt die Vorstellung, dass das Auftreten eines Dipolmomentes mit dem Vorhandensein einer bestimmten polaren Gruppe im Molekül verknüpft ist, während der Rest des Moleküls als unpolar betrachtet werden kann, zumindestens

[1]) Williams, a. a. O. [2]) Keine Werte erhältlich für Äthylchlorid und Methylbromid. [3]) Sänger, a. a. O. [4]) Smyth a. Morgan, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1547. 1928. [5]) Debye, a. a. O. [6]) Williams, a. a. O.

bei den niedrigen Gliedern der betreffenden homologen Reihe. Die Wirkung einer Verlängerung der Kohlenstoffkette ist mit Ausnahme der ersten Glieder auch noch nicht bekannt.

Tabelle 2.

Atom oder Radikal α	Dipolmoment		
	für $C_6H_5\alpha$	für $CH_3\alpha$	für $H\alpha$
Cl	1.52	(2·0)	(1·04)[1]
Br	1·51	1·86	(0·79)[1]
J		1·6	(0·38)[1]
CN	3·85[4]	3·4	
OH	1·65	1·64	1·7[2]
NO_2	3·9	3·1[3]	

In Tabelle 2 findet sich eine Zusammenstellung von Dipolmomentwerten, die entweder aus den Dielektrizitätskonstanten und den Dichten geeigneter binärer Gemische oder den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten der Stoffe in Dampfform gewonnen wurde[5]). Die Werte, die der zweiten Methode entstammen, sind in Klammern angeführt. Die Daten für drei weitere Verbindungsformen, nämlich $C_6H_5\alpha$, $CH_3\alpha$ und $H\alpha$ sind mit aufgenommen worden. Es ergibt sich zunächst, dass im allgemeinen bei der gleichen Gruppe α in Benzol, Methan bzw. bei Anlagerung an Wasserstoff verschiedene Dipolmomente resultieren. Die merkwürdige Tatsache, dass bei Substitution von OH in diese Moleküle eine Verbindung von praktisch gleicher Polarität entsteht, ist schon früher[6]) festgestellt worden. Ihre Deutung kann man vielleicht in der Annahme innerer Kompensationen oder innerer Umlagerungen suchen.

1) Zahn, Physical Review **24**, 400. 1924. 2) Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 204. 1928. 3) Nach persönlicher Mitteilung von Dr. K. Höjendahl,, Kopenhagen, dem auch an dieser Stelle für seine grosse Freundlichkeit bestens gedankt sei. 4) Für diese Zusammenstellung gemessen. 5) Diese Werte sind sämtlich durch geeignete Methoden experimentell bestimmt worden. Bei einer Diskussion von Dipolmomenten, wie sie in dieser Arbeit gegeben wird, ist es ausgeschlossen, Werte zu verwenden, die nur berechnet sind, wie z. B. die von Smyth, Journ. Chem. Soc. **46**, 2151. 1924. Es mag wohl möglich erscheinen, für ein einzelnes Molekül das Dipolmoment der Grössenordnung nach richtig zu berechnen, ein Vergleich der so gewonnenen Werte für mehrere Moleküle erscheint aber nicht angängig. 6) Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 204. 1928.

Zur Berechnung des Winkels Θ, des Winkels, den jeder Vektor mit der Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Tetraeder im Falle der Moleküle vom Typus $a \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot a$ bildet, betrachten wir Fig. 2. Hier sind die beiden für die zwei Molekülhälften charakteristischen Vektoren in eine zur Achse vertikale Ebene projiziert.

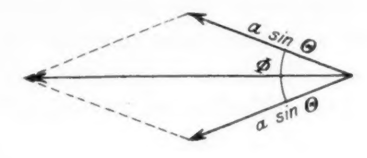


Fig. 2.

Nimmt man die Lage des einen Vektors als fest an, so kann der andere alle (in der Ebene) möglichen Lagen relativ zum ersten einnehmen. Es resultiert dann im zeitlichen Mittel ein Dipolmoment, dessen Quadrat sich berechnet zu (vgl. Fig. 2):

$$\mu^2 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(2a\sin\Theta\cos\frac{\Phi}{2}\right)^2 d\Phi$$

$$= \frac{4}{\pi}a^2\sin^2\Theta\int_0^{2\pi}\cos^2\frac{\Phi}{2}\,d\,\frac{\Phi}{2}$$

$$= 2a^2\sin^2\Theta,$$

wobei a die charakteristische Vektorgrösse des betreffenden Atoms oder Radikals bedeutet. Da a und μ bekannt sind, folgt somit unmittelbar der Wert für $\sin\Theta$ bzw. der Winkel Θ selbst. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Molekül	a	μ	$\sin\Theta$	Θ^0
Äthylenchlorid	2.0	1·75	0·62	38
Äthylenbromid	1·86	1·4	0·53	32
Äthylenjodid	1·65	1·3	0·55	33
Äthylencyanid	3·4	3·8	0·80	54
Äthylenglykol	1·64	1·5	0·65	41

Die Bedeutung der berechneten Winkel scheint die folgende zu sein: Man kann sagen, dass der Winkel Θ bei Tetraedern, die durch Anwesenheit polarer Gruppen nicht gestört sind, von der Grössenordnung 70° ist. Für zweifach halogenierte Äthanderivate z. B. aber ist er nun zu etwa 35° bestimmt worden. Dies deutet auf eine gegenseitige Abstossung der polaren Atome oder Radikale innerhalb des Moleküls hin. Es lässt sich dann voraussehen, dass, da bei Verlängerung der Kohlenstoffkette die Interaktion zwischen den polaren Gruppen abnimmt, der Winkel zwischen Vektor und Molekülachse gegen den Wert 70° wachsen wird.

Da beim Äthylencyanid die Addition der *CN*-Gruppen die Einführung noch eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms für jede Molekülhälfte nach sich zieht, scheinen hier die Verhältnisse etwas verwickelter zu werden. Aus unseren Werten geht jedenfalls deutlich hervor, dass Θ beträchtlich grösser als in den übrigen Fällen ist. Dies zeigt, dass bei diesem Molekül die gegenseitige Abstossung der polaren Gruppen des Moleküls verhältnismässig viel geringer ist als im Falle der Halogenderivate, was sich durch die Annahme erklären liesse, dass wir es mit einem Molekül mit einer Kohlenstoffkette mit 4 statt mit 2 Gliedern zu tun hätten, wobei durch die Kettenverlängerung die abstossende Wirkung zwischen den beiden polaren Gruppen stark geschwächt worden ist.

Es sei betont, dass der Fall einer Substitution von zwei polaren Atomen oder Radikalen am gleichen *C*-Atom des Äthans in vorliegender Arbeit nicht betrachtet wurde. Die einzigen diesbezüglichen Messungen, die dem Verfasser bekannt sind, sind die bereits oben erwähnten von Sänger[1]), für die Chlorderivate des Methans: CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, bei denen $\mu = 2{\cdot}0$, $1{\cdot}6$ bzw. $1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$ ESE ist. Die Dipolmomente nehmen also mit wachsender Zahl der Chloratome im Molekül ab. Die Erklärung hierfür scheint zu sein, dass die Einführung des zweiten Chloratoms eine gegenseitige Abstossung der beiden polaren Teile des Moleküls bewirkt, wodurch das Tetraeder deformiert wird, wie es Fig. 3 darstellt. Die Einführung eines weiteren Chloratoms wird also eine erneute Abstossung des polaren Anteils und weitere Deformation des Tetraeders bedingen. Bei vierfacher Chlorierung wird das Molekül aber wieder seine normale, sym-

[1]) Sänger, Physikal. Ztschr. **27**, 556. 1926.

metrische Tetraederform besitzen, da das Dipolmoment von Kohlenstofftetrachlorid Null ist.

Auf Grund der obigen Zahlenwerte allein kann man aber noch nicht entscheiden, ob die Substitution zweier gleicher polarer Atome oder Radikale an demselben endständigen Kohlenstoffatom eines Kohlenwasserstoffes der Methanreihe eine Polarität des Moleküls ergibt, die geringer ist als die durch Substitution nur einer Gruppe. Man möchte wohl erwarten, dass zwei Gruppen desselben elektrischen Charakters Abstossungseffekte der oben gekennzeichneten Art zeigen,

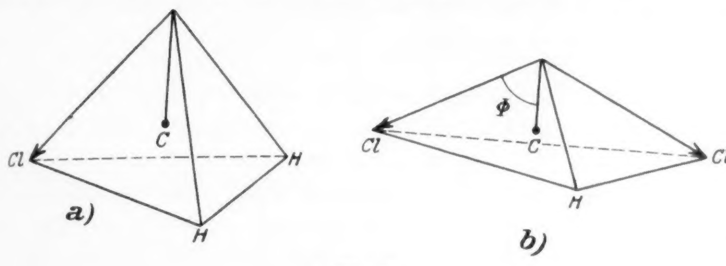


Fig. 3.

und dass Gruppen ungleichen elektrischen Charakters sich anziehen. Es erscheint also hiernach möglich, den elektrischen Charakter der Substituenten von Disubstitutionsprodukten des Methans oder seiner niederen Homologe aus den Dipolmomenten in analoger Weise wie bei den Benzolderivaten[1]) zu bestimmen.

Der Verfasser dankt auch an dieser Stelle Herrn Professor P. Debye für die zur Verfügung gestellte Apparatur, und für das stete Interesse und die guten Ratschläge bei der Ausführung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung.

1. Es werden Dielektrizitätskonstanten und Dichten, beide bei 25° C für Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Methyljodid, Äthyljodid, Äthylenjodid, Äthylenglykol, Acetonitril, Propionitril, Äthylencyanid und Benzonitril in Benzol bestimmt.

2. Schreibt man das Dipolmoment einer bestimmten Gruppe des Moleküls zu und betrachtet man den Rest des Moleküls als unpolar, so ergeben sich bei der Substitution eines bestimmten Atoms oder

[1]) Williams a. a. O.

Radikals in Benzol, Methan oder Wasserstoff verschiedene Werte des Dipolmomentes der Substitutionsprodukte.

3. Für den Fall der Moleküle vom Typus $\alpha CH_2 \cdot CH_2 \alpha$ wird ein Verfahren zur angenäherten Berechnung des Winkels, den die beiden für die zwei Molekülhälften charakteristischen Vektoren mit der Achse des Moleküls bilden, gegeben. Die Bedeutung dieses Winkels wird kurz erläutert.

4. Die Möglichkeit der Kennzeichnung des elektrischen Charakters verschiedener Substituenten der Mono- und Disubstitutionsprodukte des Methans oder seiner niederen Homologen aus den Dipolmomenten wird erwogen.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Stabilität des Submikrons.

I. Kristallzersetzung, Kristallbildung und Emulsionenbildung.

Von

J. Traube und **Wilhelm v. Behren**[1]).

(Aus dem Kolloidchemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.)

(Mit 20 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 28.)

Während früher die Ansicht allgemein verbreitet war, dass die Sole lyophober Kolloide keine Stabilität besitzen und die Submikronen sich mehr oder weniger schnell in Einzelteilchen umwandeln, haben J. Traube und P. Klein[2]) sich zuerst auf den entgegengesetzten Standpunkt gestellt. Diese Autoren stellten fest, dass die Fähigkeit eines Stoffes bei seiner Lösung in Wasser Submikronen zu bilden in erster Linie von seiner Löslichkeit abhängt.

Während leicht lösliche Stoffe lediglich molekular- oder ionendispers in der Lösung enthalten sind, zeigte sich, dass Stoffe von beschränkter Löslichkeit sich zum mehr oder weniger grossen Teil auch kolloiddispers lösen. Es bildete sich in der Lösung ein Gleichgewicht von Submikronen und molekulardispers bzw. ionendispers gelösten Teilchen, welches um so mehr sich zugunsten der kolloiddispers gelösten Teilchen verschob, je unlöslicher der betreffende Stoff in dem Lösungsmittel ist. In einer gesättigten wässrigen Lösung von Octylalkohol beobachtete man beispielsweise unter dem Mikroskop Hunderte von schnell beweglichen Submikronen. Da aber diese Lösung stark oberflächenaktiv ist, so müsste man annehmen, dass neben den Submikronen auch zahlreiche molekulardisperse Teilchen in der Lösung enthalten waren, denn da ein Submikron kaum den 100000. Teil der Oberfläche bedeckt, welche es bedecken würde im Zustande der Aufspaltung in Einzelteilchen, so beeinflussen die Submikronen die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels so gut wie gar nicht. Es hat sich nun ferner gezeigt mit Hilfe des Tyndallkegels, sowie des Ultramikroskops, dass auch nicht gesättigte Lösungen eine erhebliche Submikronenbildung aufweisen können. Nicht nur die Lösung des Octyl-

---

[1]) J. Traube und Wilhelm v. Behren, Auszug aus der Diplomarbeit.

[2]) Traube und Klein, Kolloid-Ztschr. **29**, 236. 1921.

alkohols, sondern selbst des Amylalkohols, welcher ja auch beschränkt in Wasser löslich ist, zeigten das Auftreten von zahlreichen Submikronen, selbst noch in Lösungen, die nur $^1/_4$ gesättigt waren. Natürlich war die Submikronenzahl in der Octylalkohollösung weit bedeutender als in den Lösungen des Isoamylalkohols. Ebenso zeigten TRAUBE und KLEIN, dass Submikronen auftreten in wässrigen Lösungen von Anilin, Xylidin usw. Auch hier nahm die Anzahl der Submikronen erheblich von der ersteren zur letzteren Verbindung zu.

Bei allen diesen Lösungen kann man aus der Oberflächenaktivität derselben schliessen, dass neben den Submikronen auch Einzelteilchen in der Lösung vorhanden sein müssen. Wenn man aber einen so wenig löslichen Stoff wie Benzol oder Pentan mit Wasser schüttelt, so erhält man Lösungen, welche eine Oberflächenspannung zeigen, die sich kaum von derjenigen des Wassers unterscheidet, und man könnte daher vermuten, dass derartige Stoffe in Wasser überhaupt unlöslich sind. Indessen zeigen die erheblichen physiologischen Wirkungen solcher Lösungen, dass dies nicht der Fall ist und in der Tat konnte von TRAUBE und KLEIN mit Hilfe von Tyndallkegel und Ultramikroskop nachgewiesen werden, dass zahlreiche, schnell bewegliche Submikronen in der Lösung enthalten waren. Aber andererseits war die Tatsache, dass derartige Lösungen keine Oberflächenaktivität zeigten, nur verständlich, wenn man annahm, dass diese Lösungen keine oder nur eine sehr geringe Anzahl molekulardisperser Teilchen enthalten. TRAUBE und KLEIN hatten somit festgestellt, dass in wässrigen Lösungen von Stoffen mit beschränkter Löslichkeit Gleichgewichte zwischen Ultramikronen und Einzelteilchen bestehen, deren Zahlenverhältnis sich bei sehr schwer löslichen Stoffen derart zugunsten der Ultramikronen verschiebt, dass Einzelteilchen kaum nachweisbar sind[1]).

TRAUBE und KLEIN haben auch darauf aufmerksam gemacht, dass die sogenannte TRAUBEsche Regel, nach welcher in wässriger Lösung homologer oberflächenaktiver Stoffe die Oberflächenspannungserniedrigung mit zunehmendem Molekulargewicht im Verhältnis $1:3:3^2\ldots$ zunimmt, nur etwa bis zum neunten Gliede einer Reihe gültig ist, und dass vom zehnten Gliede ab die Lösungen oberflächeninaktiv

[1]) JOACHIMOGLU und seine Schüler glaubten nachgewiesen zu haben, dass in wässrigen Lösungen von Benzol, Chloroform usw. keine Submikronen enthalten seien. Der eine von uns (TRAUBE) hat aber in einer Abhandlung über die Theorie der Narkose in PFLÜGERS Archiv f. d. ges. Physiol. **218**, 749. 1928 leicht zeigen können, dass es sich hier um Beobachtungsfehler handelt.

werden, da von diesem Gliede ab die Teilchen sich nur kolloiddispers lösen. Die genannten Autoren zeigten auch, dass schwer lösliche feste Stoffe wie Chlorsilber, Calciumoxalat usw. sich in Submikronenform lösen, und die Frage wäre zu entscheiden, wie weit das elektrische Leitvermögen derartiger Lösungen anstatt, wie man bisher annahm, auf Ionenbildung, zum Teil wenigstens auch auf Submikronenbildung zurückzuführen ist[1]).

Was nun die Theorie der genannten Beobachtungen betrifft, so ging der eine von uns (TRAUBE) von den Betrachtungen aus, welche mit dem Begriff der Haftintensität zusammenhängt. Haftintensität ist nichts anderes als die Anziehung, welche ein gelöstes Teilchen mit den Teilchen des Lösungsmittels (bzw. mit gleichartigen Teilchen) verbindet, also die Anziehung, welche in VAN DER WAALS' Zustandsgleichung mit dem Buchstaben a bezeichnet wird. Je mehr ein Stoff die Oberflächenaktivität einer wässrigen Lösung erhöht, und je geringer seine Löslichkeit ist, um so geringer ist auch seine Haftintensität am Lösungsmittel, und man versteht ohne weiteres, dass derartige Stoffteilchen, welche in Anbetracht der BROWNschen Bewegung ja häufig mit gleichartigen Teilchen zusammenstossen, sich zu Komplexen, d. h. zu Submikronen vereinigen, und diese Vereinigung, d. h. Submikronenbildung, wird um so häufiger stattfinden, je geringer die Haftintensität der Teilchen am Wasser und je grösser ihre Kohäsionswirkung ist. Diese Vorstellungen lassen die beschriebenen Beobachtungen durchaus verständlich erscheinen; neuerdings hat auch VOLMER[2]) in einer Abhandlung über die Theorie der lyophilen Kolloide auf Grund thermodynamischer Betrachtungen eine Grundlage für die von TRAUBE und KLEIN festgestellten Tatsachen und die hiernach anzunehmenden Gleichgewichte zwischen molekular- und kolloiddispersen Teilchen gegeben.

Die Beobachtungen von TRAUBE und KLEIN und die theoretischen Betrachtungen von TRAUBE wie auch VOLMER lassen keinen Zweifel darüber, dass kolloide Lösungen, welche aus Aggregaten von Einzelteilchen bestehende Ultramikronen enthalten, durchaus stabil sein können, und dass diejenigen Unrecht haben, welche annehmen, dass derartige kolloide Lösungen auf die Dauer nicht beständig sind. Indessen, die folgenden Feststellungen werden zeigen, dass den Submikronen eine besondere Stabilität zukommt, dass es sich um kleine

[1]) SVEDBERG, Kolloidchemie, S. 192. [2]) VOLMER, Z. physikal. Chem. **125**. Heft 1/2.

ultramikroskopische Bausteine handelt, welche bei der Kristallzersetzung und Kristallbildung wie auch bei der Bildung der Emulsionen eine hervorragende Rolle spielen.

Zersetzung von Kristallen nach unveröffentlichten Versuchen von P. Klein.

P. Klein hatte im Jahre 1921 im Laboratorium des einen von uns (Traube) eine Anzahl von Versuchen über die Auflösung von Kristallen unter dem Ultramikroskop ausgeführt, welche von grossem Interesse erschienen, die jedoch nicht zahlreich genug waren, um veröffentlicht zu werden.

Es handelt sich um folgende Versuche:

Kaliumbichromat. Es wurde ein feiner Kristallbrei hergestellt indem eine gesättigte Lösung des durch wiederholte Kristallisation gereinigten Salzes auf eine Glasfläche ausgegossen wurde. Von diesem Kristallbrei wurde ein Teil auf das Objektglas eines Kardioidsmikroskops gebracht und daneben ein Wassertropfen hinzugefügt, indem Wärmestrahlen durch eine zwischen Lampe und Ultramikroskop befindliche Kühlcuvette ferngehalten wurden. Nachdem aber das Mikroskop auf einen bestimmten Kristall eingestellt war, wurde die Cuvette entfernt, und man beobachtete nun bei der allmählichen Auflösung des Kristalls, dass mehrere hundert Submikronen mit lebhafter Brownscher Bewegung sich loslösten und zwar namentlich dort, wo die Spitzen des Kristalls sich befanden oder befunden hatten. Als äusserst merkwürdig bezeichnet Klein die Tatsache, dass auch grössere tropfenartige Teilchen sich vom Kristall loslösten. Auch beobachtete er traubenförmige Aggregate solcher Tröpfchen, welche beim Erhitzen in Einzeltröpfchen und Submikronen zerstieben. Man konnte den Weg der Submikronen oft längere Zeit verfolgen, bis dieselben, soweit sie nicht von der Glaswand adsorbiert wurden, sich allmählich auflösten. Die von der Glaswand adsorbierten Submikronen waren sehr stabil. Sofern der Einwand, dass es sich hier um Unreinheiten handelte, nicht berechtigt war, konnten diese Kleinschen Versuchsergebnisse nur so gedeutet werden, dass zum mindesten ein Teil der Kaliumbichromatkristalle über das Submikron hinweg in Lösung ging und dem Submikron somit eine beachtenswerte Stabilität zukam.

Kaliumchromat. Auch hier beobachtete Klein bei der Auflösung des Kristalls ein Ausstossen von Submikronen und aggregierten Submikronen.

Borsäure. Die Borsäure ist leicht völlig rein zu erhalten. Die Kriställchen wurden auch hier erzeugt, indem eine bei Siedehitze gesättigte Borsäurelösung auf eine kalte Glasplatte gegossen wurde. Der Kristallbrei wurde mit reinstem Leitfähigkeitswasser in Berührung gebracht. Es wurde ein allmählicher Zerfall der Kristalle beobachtet, indem etwa 15 bis 20 bewegliche Submikronen sich loslösten.

Borax. D.A.B.V. Beim Erwärmen lösten sich die Kristalle unter Ausstossen vieler Submikronen auf.

Kaliumferrocyanid. Auch hier wurden zahlreiche Submikronen bei der Auflösung der Kristalle sichtbar.

Magnesiumsulfat. Es gelangten sehr reine Kristalle zur Beobachtung. Nur vereinzelte Submikronen wurden festgestellt.

Nickelsulfat. Reinste Kristalle gelangten zur Auflösung. Auch hier wurden nur wenige bewegliche Submikronen und vereinzelte Kügelchen beobachtet. Bemerkenswert ist die Beobachtung von Klein, nach welcher bei Ausschaltung des Wärmefilters die Kristalle abgerundet wurden und eine ovale Form annehmen, dass aber nunmehr bei Wiederausschalten der Wärmestrahlen die ovale Form wieder in eine eckige übergeht, indem sich Ecken und Kanten ansetzen und der Kristall etwas wächst.

Versuche des einen von uns (v. Behren).

Auch diese Versuche wurden zweckmässig mit dem Kardioidultramikroskop ausgeführt. Der Kristallbrei wurde in derselben Weise hergestellt wie bei Klein, durch Ausgiessen der heiss gesättigten Lösungen auf eine kalte Glasplatte, die Substanzen wurden auf das sorgfältigste gereinigt. So wurde beispielsweise das Kaliumbichromat etwa zwölfmal umkristallisiert, ebenso wurden andere Stoffe, wie Borsäure, Ferrocyankalium, Quecksilberchlorid usw. zu wiederholten Malen einer Umkristallisation unterworfen. Als Wärmefilter wurde eine Cuvette mit Mohrscher Salzlösung benutzt. Um eine Adsorption an der Glaswand möglichst zu vermeiden, wurden die Objektgläser auf das sorgfältigste mittels Chromschwefelsäure, sowie alsdann folgendem Abspülen mit Alkohol und Wasser und Trocknen an der Luft gereinigt. Die Vergrösserung des Mikroskops war 1160fach.

Bei Herstellung der Photographien war zu beachten, dass infolge der Brownschen Bewegung die Belichtungszeit höchstens $^1/_{10}$ Sekunde betragen durfte. Aus diesem Grunde erwies sich die Anwendung einer Quarzkammer als durchaus notwendig, zumal eine derartige Kammer

nach Behandlung mit heisser Chromschwefelsäure, Xylol und Alkohol sich gut ausglühen und daher besonders gut reinigen liess. Als Camera wurde ein Zeissphoku benutzt, Vergrösserung 440fach. Von kinematographischen Aufnahmen musste vorläufig abgesehen werden, auch die Photographien sind zum Teil nicht zufriedenstellend, jedenfalls übertreffen die Bilder, welche die Wirklichkeit uns bot, in jeder Hinsicht die Photographien, die schon infolge der BROWNschen Bewegung nicht die scharfen Umrisse wiedergaben, die man beobachten konnte. Für die geplante Fortsetzung der Versuche dürfte es sich auch empfehlen, eine Azimutblende, welche zurzeit nicht zur Verfügung stand, zu verwenden.

Versuchsergebnisse in bezug auf die Auflöung von Kristallen.

Die Wiederholung der Versuche zunächst mit den von KLEIN untersuchten Salzen führte zu dem Ergebnis, dass die Zahl der Submikronen in erster Linie abhing von der Löslichkeit des betreffenden Salzes, andererseits aber auch von der Geschwindigkeit der Auflösung der Kristalle, die man durch mehr oder weniger rasches Entfernen der Cuvette oder durch Regulieren mit der Blende variieren konnte. Zum Umkristallisieren wurde nur reinstes, aus Quarz destilliertes Wasser verwandt, das nachweislich keine Submikronen enthielt.

Kaliumbichromat. Man beobachtete zunächst ein Schrumpfen des Kristalls. Besonders in den Spitzen traten Submikronen und Aggregate von Submikronen aus.

Es wurden mehrere hundert Submikronen gezählt, die, soweit sie nicht vom Glase adsorbiert wurden, längere Zeit mit lebhaftester BROWNscher Bewegung sich fortbewegten. Die Zahl der Submikronen war um so grösser, je schneller die Auflösung der Kristalle erfolgte.

Kaliumchromat, Borsäure, Kaliumferrocyanid, Nickelsulfat. Im wesentlichen wurden KLEINS Beobachtungen bestätigt.

Bei Kaliumchromat war die Zahl der Submikronen geringer als bei Kaliumbichromat, eine sehr grosse Zahl wurde beim Auflösen der Borsäure beobachtet. Bei Kaliumferrocyanid beobachtete man zunächst ein Abschnüren grösserer Submikronenaggregate an den Spitzen und Ecken der Kristalle. Die Aggregate zerfielen in Submikronen, welche schnell verschwanden.

Beim Auflösen von Nickelsulfat wurden namentlich bei schnellem Erwärmen etliche Submikronen beobachtet, welche sich schnell lösten. Man konnte im Kristall oft schon vor der Auflösung einzelne

Teilchen beobachten, die beim Auflösen zunächst zusammenschmolzen und schliesslich als Submikronen von sehr geringer Lebensdauer in Lösung gingen.

Rohrzucker. Die Rohrzuckerkristalle schmolzen mit grosser Geschwindigkeit hinweg und man beobachtete an den Stellen, wo sich die Kristalle gelöst hatten, festhaftende Submikronenaggregate und etwa 100 bis 150 bewegliche Submikronen, welche in etwa 1 bis 2 Sekunden verschwunden waren.

Chlornatrium. Die Auflösung der Kristalle erfolgte ausserordentlich schnell und es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob eine Submikronenbildung statthatte.

Von weiteren, leicht löslichen Salzen wurden untersucht Natriumbenzoat, Natriumtartrat, Kaliumnatriumtartrat und phenolsulfosaures Natrium. In allen Fällen wurde die Bildung wenig zahlreicher Submikronen beobachtet, welche schnell verschwanden. Beim Natriumwolframat wurden etwa 100 Submikronen von geringer Lebensdauer gezählt.

Auch beim Auflösen von Oxalsäure, Weinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Bernsteinsäure wurden Submikronen beobachtet. Je nach der Löslichkeit der betreffenden Säure waren die Submikronen mehr oder weniger stabil.

Aluminiumcitrat. Dieses Salz ist schwerer löslich als die oben genannten Salze. Es bildeten sich daher recht zahlreiche, wesentlich stabilere Submikronen.

Quecksilberchlorid. Die beifolgende Photographie (Fig. 1) zeigt die Auflösung der Quecksilberchloridkristalle in eine ausserordentlich grosse Anzahl von Submikronen, von einer Lebensdauer, welche im Mittel 1 bis 2 Minuten betragen dürfte. Ebenso bildeten sich zahlreiche Submikronenaggregate, die sich auflösten. Die Kristalle erscheinen etwas verschwommen, weil die scharfe Einstellung nur auf die kleinen Submikronen erfolgte. Die Loslösung der Submikronen erfolgt vornehmlich in den Spitzen der Kristalle.

Arsenige Säure. Die Photographien (Fig. 2, 3 und 4) zeigen das Verhalten der arsenigen Säure unter dem Ultramikroskop.

Die Fig. 2, 3 und 4 lassen die nicht sehr zahlreichen Submikronen, welche sich von den Kristallen entfernt haben, erkennen. Besonders interessant ist aber die submikronische Struktur, welche die Kristalle allmählich annehmen, sobald der Lösungsvorgang einige Zeit vor sich geht. Die Kristalle glichen — vgl. insbesondere Fig. 3 — Aggregaten

aus runden und länglichen wurmartigen Teilchen, welche eng aneinanderlagen. In Fig. 4 zeigt sich noch die ursprüngliche Form des aufgelösten Kristalls. Die vom Glase adsorbierten Teilchen gehen auch bei starker Belichtung nicht in Lösung.

Herrn Prof. KRAUSE verdanken wir eine Anzahl komplexer Kobalt-, Nickel- und Eisensalze[1]).

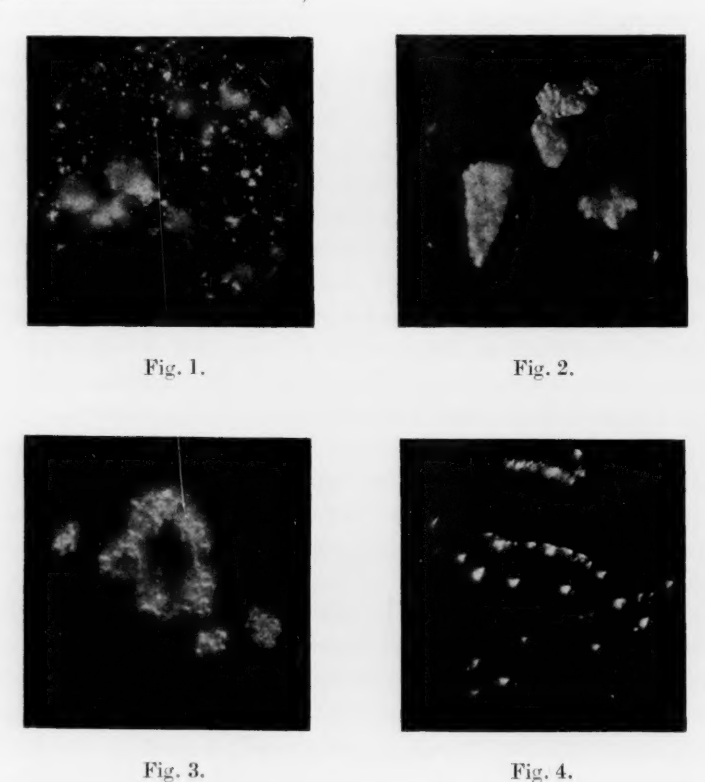


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Tetramindinitrocobaltichlorid $(CO(NH_3)_4(NO_2)_2)Cl$. Wenn man dieses in Wasser schwer lösliche Salz beobachtet, so zeigt sich, wie sich bei der Auflösung der Kristalle eine ausserordentlich grosse Zahl schnell beweglicher Submikronen, die das ganze Gesichtsfeld einnahmen, loslösten. Fig. 5 gibt uns das Bild des Vorganges.

[1]) Über zahlreiche weitere komplexe Verbindungen, die wir der Liebenswürdigkeit von Prof. ROSENSTEIN verdanken, soll in einem zweiten Teile der Arbeit berichtet werden.

Es wurden etwa 2000 Submikronen im Gesichtsfelde gezählt. Die Submikronen sind von längerer Lebensdauer und wurden allmählich zum erheblichen Teil vom Glase adsorbiert.

Kaliumferrioxalat $K_3(Fe(COO)_6)$. Dieses grüne Salz ist leicht wasserlöslich. Dementsprechend hatten die Submikronen eine nur geringe Lebensdauer. Es wurden etwa 50 bis 100 Submikronen gezählt.

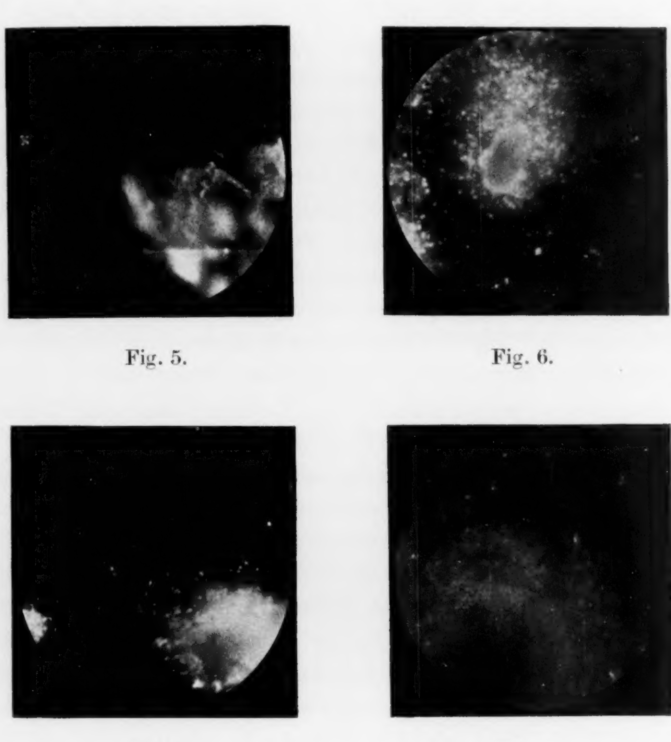


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 7. Fig. 8.

Hexaminnickelobromid $(N_1(NH_3)_6)Br_2$. Auch bei diesem nicht sehr schwer löslichen Salze wurden etwa 50 bis 100 Submikronen gezählt.

Hexanitrokobaltisaures Kalium $(CO(NO_2)_6)K_3$. Die Beobachtungen bei diesem schwer löslichen Salze waren ganz besonders interessant. Es zeigte sich beim Fortnehmen der Cuvette, dass die scharfrandigen Kristalle allmählich eine wechselnde Anzahl schnell beweglicher Submikronen absonderten, welche in Form

einer häufig ganz gleichmässigen Gibbsschicht die Kristalle umgaben und in einer gewissen Entfernung plötzlich verschwanden. Die Lebensdauer dieser Submikronen war daher eine beschränkte, sie reichte nicht aus, um das ganze Gesichtsfeld mit Submikronen zu erfüllen. Die Photographien 6, 7 und 8 geben leider das schöne Bild, welches sich zuweilen zeigte, bei weitem nicht so schön wieder, wie es in Wirklichkeit war. Zu wiederholten Malen wurde beobachtet, dass die Kristalle bei erfolgender Auflösung sich mit Submikronenschichten von hunderten und tausenden Submikronen umgaben, welche in einem nahezu gleichbleibenden Abstand von den Kristallkanten von einer Dicke von mehreren Quadraten des Okularmikrometers die Kristalle umschwärmten, während das weitere Gesichtsfeld frei von Submikronen war.

Weitere, besonders kinematographische Aufnahmen an den uns von Prof. Rosenheim übergebenen komplexen Stoffen wurden in Jena unter Leitung von Prof. Siedentopf vorgenommen, der sich in liebenswürdigster Weise bereit erklärt hat, uns zu unterstützen.

2. Theoretische Betrachtungen.

P. Klein hatte recht, wenn er annahm, dass die Lösung der von ihm untersuchten Salze mindestens zum Teil über das Submikron hinweggeht, d. h. in zwei Phasen erfolgen kann, deren eine die Bildung von Ultramikronen ist, die zweite die Zersetzung der Ultramikronen in molekular- und ionendisperse Teilchen, die mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt. Klein stellte sich indessen auf den Standpunkt, dass grösstenteils die Auflösung einphasig erfolgt und vielfach nur in der Nähe der Spitzen der Kristalle eine grössere Submikronenbildung statthat. Die zahlreichen weiteren, von uns ausgeführten Versuche mit allerverschiedensten, namentlich mit komplexen Stoffen lassen nicht den mindesten Zweifel darüber, dass Unreinheiten nicht die Ursache der gemachten Beobachtungen sein können. Es ergibt sich in der Tat, das vom Standpunkt der Kolloidlehre aus beachtenswerte Resultat, dass dem Submikron eine besondere Stabilität zukommt, und P. Klein hatte recht, indem er annahm, dass die Nernst-Brunner-Theorie der Kristallauflösung gewisser Einschränkungen bedarf, um den hier beobachteten Tatsachen gerecht zu werden.

In einer Hinsicht hatte KLEIN nicht recht. Derselbe nahm an, dass eine grössere Submikronenbildung nur bei der Auflösung solcher Salze zu erwarten war, welche einwertige Kationen enthielten, da dieselben bekanntlich wesentlich weniger flocken als mehrwertige Ionen. Es wurde aber gezeigt, dass Salze, wie Aluminiumcitrat, Quecksilberchlorid und andere, mit mehrwertigen Kationen eine erhebliche Submikronenbildung zeigten.

Die Löslichkeit und die Geschwindigkeit der Auflösung stehen im innigsten Zusammenhang mit der Zahl der beobachteten Submikronen. Stoffe von grösster Löslichkeit wie Rohrzucker, zeigten zwar auch eine erhebliche Submikronenbildung, indessen war die Lebensdauer der Teilchen so gering, dass man dieselben leicht übersehen kann. Stoffe von mittlerer Löslichkeit in Wasser zeigen im allgemeinen die grösste Anzahl Submikronen, welche sich mit lebhafter BROWNscher Bewegung vom Kristall loslösen. Schwer lösliche Stoffe führen nur zu einer relativ geringen Zahl sich loslösender Submikronen, dagegen zeigt sich gerade beim Arsentrioxyd das interessante Phänomen, dass der Kristall selbst eine durchaus submikronische Struktur annimmt. Je schneller der Kristall sich auflöste, um so zahlreicher waren die beobachteten Submikronen. Wieweit die Submikronenbildung mit dem komplexen Zustand der Stoffe in Verbindung steht, lässt sich einstweilen noch nicht sagen. Bemerkenswert ist indessen, dass gerade die komplexen Salze von Kobalt, Nickel usw. eine zum Teil überaus grosse Zahl von Submikronen zeigten, indessen war die Zahl der Submikronen beim Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat auch nicht gering.

Es darf nicht unterlassen werden, hinzuweisen auf die Theorie von SMEKAL[1]) über die Konstitution des kristallinen Aggregatzustands. SMEKAL nimmt an, dass die Kristalle aus nahezu gleich orientierten submikroskopischen „Gitterblöcken" bestehen. Dazwischen befinden sich nach SMEKAL Poren und Porenkanäle, deren Vorhandensein zur Erklärung der elektrolytischen Leitfähigkeit, der Selbstdiffusion und Festigkeitseigenschaften erforderlich seien. Die SMEKALsche Theorie steht mit den experimentellen Ergebnissen von KLEIN und uns durchaus im Einklang, indessen sei hervorgehoben, dass man nicht unbedingt aus den hier vorliegenden Ergebnissen auf eine submikronische Struktur der Kristalle schliessen

[1]) SMEKAL, Z. techn. Physik 1927, S. 561 und Naturwiss. 1922, S. 799.

muss, sondern man kann sich auch auf den Standpunkt stellen, dass die Kristalle selbst keine Submikronen enthalten, sondern dass die Submikronen, welche sich vom Kristall loslösen, aus Einzelteilchen infolge einer besonderen Stabilität der Submikronen gebildet werden. Es sei jedoch auf das folgende Kapitel über die Bildung von Kristallen aus Submikronen hingewiesen. Weitere Beobachtungen, welche in bezug auf die Zersetzung komplexer Stoffe gemacht wurden und namentlich auch die Versuche über Bildung von Kristallen sprechen durchaus zugunsten von SMEKALS Theorie.

3. Über Bildung von Kristallen.

Der Gedanke lag nahe, zu prüfen, ob ebenso, wie die Lösung von Kristallen zum mindesten teilweise über das Submikron hinweg zweiphasig verlief, auch die Bildung der Kristalle teilweise oder ausschliesslich über das Submikron hinweg erfolgen würde.

Es sollen hier vorläufig nur die Versuche beschrieben werden, welche sich auf die Bildung von Bleichlorid aus Bleinitrat und Natriumchlorid beziehen. Diese und in einer weiteren Arbeit zu veröffentlichende Versuche lassen keinen Zweifel bestehen, dass zum mindesten teilweise die Kristallbildung über das Submikron hinweggeht.

Um die Kristallbildung zu verlangsamen und den Vorgang in seinen Einzelphasen besser verfolgen zu können, wurde den unter dem Ultramikroskop in Berührung gebrachten beiden Salzlösungen etwas Gelatine zugesetzt. Es wird später gezeigt werden, dass durch diesen Zusatz der Kristallisationsvorgang keine prinzipielle Änderung erfährt, sondern lediglich verlangsamt wird. Die durch die vier folgenden Photographien (Fig. 9 bis 12) dargestellten Einzelvorgänge zeigen die Bildung von Bleichlorid aus 1%igen Lösungen von Bleinitrat und Natriumchlorid unter Zusatz von 1%iger Gelatinelösung.

Fig. 9 zeigt, dass das Bleichlorid aus zahlreichen, schnell beweglichen Submikronen bestand.

Allmählich gruppierten sich etliche Submikronen meist zu geradlinigen Nadeln mit Submikronenstruktur, welche wie Perlenketten aussahen. Man konnte deutlich ihre Bildung verfolgen und beobachten, wie die Submikronen unter Aufhören der BROWNschen Bewegung zusammentraten. Dann beobachtete man zuweilen, wie sich mehrere Einzelperlenketten parallel aneinander legten und wie dann allmählich die Perlenkettenstruktur sich in mehr oder weniger homogene Kristall-

struktur umwandelte. Wir dürfen hoffen, dass die demnächstigen Versuche bei Herrn Prof. SIEDENTOPF in Jena es gestatten werden, alle diese verschiedenen Phasen photographisch und vielleicht kinematographisch aufzunehmen, vorläufig müssen die beistehenden Figuren genügen. Es gelang nicht, die Perlenkette aufzunehmen, sondern Fig. 10 zeigt bereits eine Kristallnadel, welche sich aus der Perlenkette gebildet

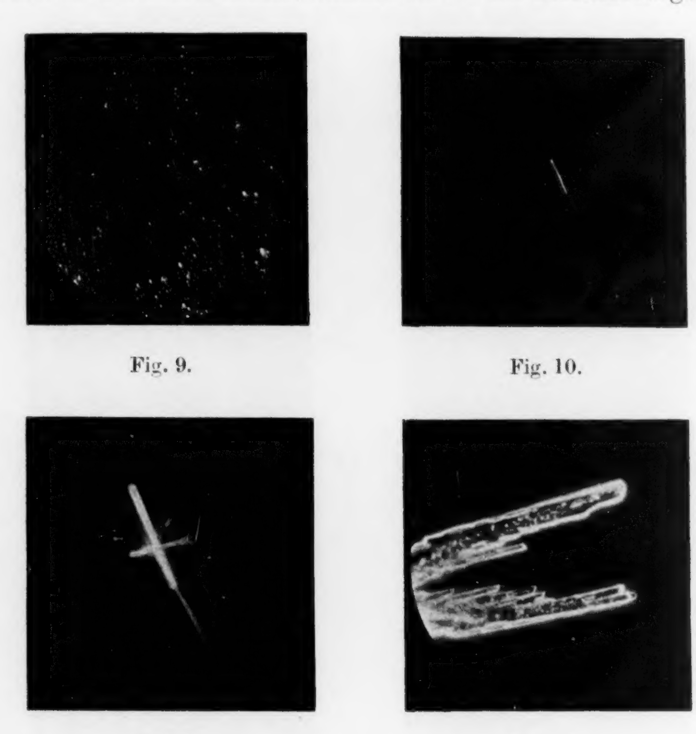


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 11. Fig. 12.

hatte, dann folgten Stadien der Kristallbildung wie Fig. 11 und Fig. 12. In letzteren Kristallen sind zahlreiche Submikronen eingebettet.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit werden wir zeigen, dass es uns gelungen ist, bei der Auflösung gewisser komplexer kristallisierter Verbindungen dieselben Vorgänge in umgekehrter Richtung zu beobachten.

Erste Phase: Homogene säulenartige Kristalle.

Zweite Phase: Aggregate von parallelen perlenartigen Ketten.

Dritte Phase: Spaltung in Einzelperlenketten.

Vierte Phase: Spaltung der Perlenketten in Submikronen.

Alle diese Vorgänge wurden beobachtet, ohne dass ein Zusatz von Gelatine erforderlich gewesen wäre.

4. Über die Bildung von Emulsionen.

Untersucht man eine 0·1 %ige Saponinlösung, so findet man im ultramikroskopischen Gesichtsfelde etwa drei bis vier bewegliche Teilchen. Eine 1 %ige Lösung zeigte etwa 50 bewegliche Teilchen. Schüt-

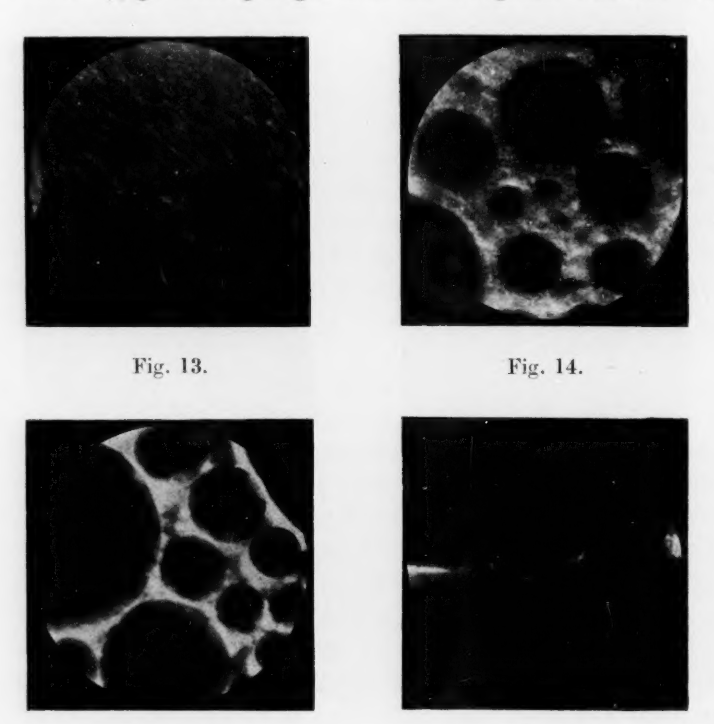


Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 15. Fig. 16.

telt man nun etwas Chloroform mit einer solchen Lösung, so tritt eine starke Emulgierung ein. Untersucht man das so emulgierte Chloroform, so sieht man im Ultramikroskop neben grossen Chloroformtropfen hunderte und tausende äusserst schnell bewegliche Submikronen.

Dabei ordnen sich die Chloroformtropfen vielfach zu wabenartigen Gebilden, wobei sich die Submikronen in den Zwischenräumen und an den Grenzflächen entlang bewegen. Siehe Fig. 13 bis 16, sowie die Zeichnungen Fig. 17 und 18.

Bei längerem Belichten verdampften zunächst die grossen Chloroformtropfen, während die Submikronen in der wässrigen Saponinlösung suspendiert bleiben. Dabei zeigen die Chloroformteilchen sehr schön jenes Gibbsphänomen, das P. KLEIN[1]) an der Grenzfläche Wasser—Öl beobachtete, auch gegen Luft. Noch nach 24 und 36 Stunden konnten zahlreiche bewegliche Submikronen be-

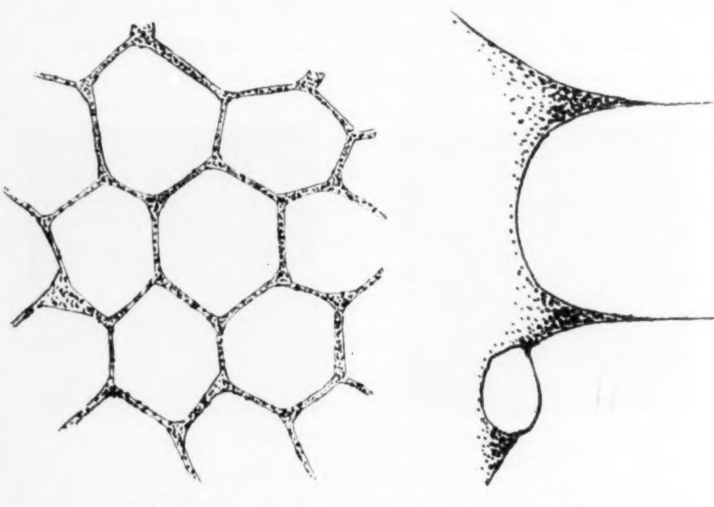


Fig. 17. Fig. 18.

obachtet werden, sofern man die Lösung vor dem völligen Verdunsten schützte. Wie die nach Beobachtungen angefertigte photographierte Zeichnung (Fig. 18) zeigt, sammeln sich die Teilchen besonders in den Ecken, Winkeln und Spitzen der infolge Verdunsten unregelmässig gebildeten Grenzflächen.

Dass es sich hier um Erscheinungen an der Grenzfläche gegen Luft handelt, konnte auch direkt gezeigt werden, indem wir eine reine Lösung von Chloroform—Wasser an einer künstlich erzeugten Grenzfläche Wasser—Luft untersuchten. Fig. 19 und Fig. 20 zeigen das Gibbsphänomen.

[1]) TRAUBE und KLEIN, Kolloid-Ztschr. **29**, 236. 1921.

Erscheinungen wie das Chloroform zeigten ebenso Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, wenngleich hier erst etwas stärkere Saponinlösungen stark peptisierend wirkten.

Wie Saponin, so wirkte auch Seifenlösung. Allerdings zeigte 5%ige Seifenlösung unter dem Ultramikroskop Flocken und zahlreiche Submikronen. Ausserdem fand in den mit Seife hergestellten Emulsionen schon nach einem Tage eine merkbare Entmischung statt, während solche mit Saponin hergestellten Emulsionen unbegrenzt haltbar waren.

Während auf diese Weise ebenso wie die obigen Substanzen, so auch Anilin, Xylidin usw. emulgiert wurden, so ist dies mit Äthern und Alkoholen kaum oder nicht möglich. Auch nach längerem Behandeln mit obigen Peptisatoren in verschiedensten Konzentrationen tritt eine schnelle Entmischung ein.

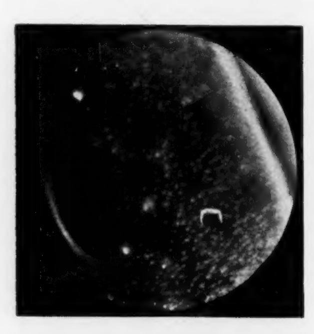


Fig. 19.



Fig. 20.

Als ausgezeichnetes Peptisationsmittel erwies sich frische Rindergalle. Die Substanz als solche zeigte 300 bis 500 bewegliche Teilchen. Versucht man Fette, wie Butter, Schmalz, auch Pflanzenfett, damit zu emulgieren, so gelingt das nur sehr schlecht. Setzt man jedoch eine Spur Alkali hinzu, so tritt nach kurzem Schütteln eine starke Peptisation ein. Unter dem Ultramikroskop ist eine äusserst feine Emulsion zu beobachten.

Das wesentlichste interessante Ergebnis dieser Versuche besteht darin, d a s s , um das Beispiel Chloroform—Saponin zu wählen, neben g r o s s e n C h l o r o f o r m t r ö p f c h e n n u r S u b m i k r o n e n u n d M i k r o n e n s i c h t b a r w a r e n , w ä h r e n d T e i l c h e n v o n m i t t l e r e r G r ö s s e f e h l t e n . Es zeigt sich also auch hier bei dem Zerfall der Tropfen, wie beim Zerfall der Kristalle, d a s s d e r T r o p f e n z e r f a l l

unter dem Einfluss peptisierender Schutzkolloide über das Submikron bzw. auch Mikron hinweggeht. Also auch aus diesen Versuchen ergibt sich eine besondere Stabilität der ultramikroskopischen bzw. auch mikroskopischen Teilchen.

Von erheblicher Bedeutung erscheint uns die biologische Bedeutung der im letzten Abschnitt beschriebenen Beobachtungen. Die soeben beschriebenen Strukturen erinnern sehr lebhaft an gewisse Protoplasmastrukturen. In der Fortsetzung dieser Arbeit wird hierüber berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Aus früheren Arbeiten von Traube und Klein konnte gefolgert werden, dass Stoffe von beschränkter Löslichkeit in Wasser zum mehr oder weniger grossen Teil entsprechend der Löslichkeit in kolloidem Zustande enthalten sind, dass sich somit Gleichgewichte zwischen Submikronen und Einzelteilchen einstellen, welche sich auch auf theoretischem Wege aus Traubes Haftintensitätstheorie und Volmers thermodynamischen Ableitungen ergeben.

2. Die aus 1 sich ergebende Stabilität der Submikronen in besonderen Lösungen wird bestätigt durch die von Klein und v. Behren ausgeführten zahlreichen Versuche über Kristallauflösungen, welche zeigten, dass die Auflösung der Kristalle zum mindesten teilweise zweiphasig über das Submikron hinweggeht. Besonders zahlreich waren die Submikronen bei etlichen komplexen Verbindungen.

3. Es zeigte sich in der nämlichen Weise, dass die Bildung von Kristallen, wie beispielsweise Bleichlorid, auch in zwei Phasen erfolgte. Es bildeten sich zunächst Submikronen, welche sich allmählich verketteten und unter Verlust der sichtbaren submikronischen Struktur zu Kristallen vereinigten. Die hier gemachten Beobachtungen stehen in gutem Einklang mit der Smekalschen Theorie des Aufbaus der Kristalle aus Gitterblöcken.

4. Emulsionsversuche mit Chloroform usw. unter Verwendung verschiedener Peptisatoren, wie Saponin usw., führten zu dem Ergebnis, dass diese Stoffe sich ebenfalls zu Submikronen von besonderer Stabilität aufteilen lassen.

5. Es wurde auf die biologische Bedeutung der soeben besprochenen Versuche hingewiesen.

Über Reibungskonstante und Wandschicht. I.

Von

J. Traube und Siar-Hong Whang.

(Aus dem Kolloidchemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.)

(Eingegangen am 7. 8. 28.)

I. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit[1]) wurde veranlasst durch eine Arbeit über das Permeabilitätsproblem, welche in dem Laboratorium des Herrn Prof. J. Traube als Diplomarbeit von Herrn Dannenberg ausgeführt worden ist.

Während für protoplasmatische Membranen die Lipoidtheorie von Overton und Hans-Horst Meyer und namentlich die Oberflächenaktivitätstheorie von J. Traube sich als massgebend erwiesen, hat man sich neuerdings[2]) auf den Standpunkt gestellt, dass diese Theorien allenfalls eine beschränkte Gültigkeit haben, und man hat die alte Siebtheorie von M. Traube wieder in den Vordergrund gebracht, nach welcher die Membranen mit Porenkanälen durchsetzt sein würden und der Durchmesser dieser Poren für den Durchgang der Moleküle und Ionen massgebend wäre. Nach dieser Theorie würde das Molekularvolumen der gelösten Stoffe für ihre Fähigkeit der Permeabilität ausschlaggebend sein. Diese höchst einfach erscheinende Theorie schien indessen nicht den Tatsachen zu entsprechen.

Es erschien zweifelhaft, ob man beispielsweise in Gelen überhaupt allgemein durchgehende Porenkanäle annehmen darf, aber vor allem wurde auf gewisse Versuche hingewiesen, nach denen bestimmte Substanzen erst dann eine Membran zu durchdringen vermögen, wenn vorher gewisse andere, insbesondere oberflächenaktive Stoffe, die Membran durchdrungen hatten.

Hier sei nur auf die Versuche von Brinkmann und Szent-Györgyi[3]) hingewiesen. Diese Autoren fanden, dass unter gewissen Versuchsbedingungen Hämoglobin aus wässrigen Lösungen nicht durch Kolloidmembranen diosmierte. Wenn man aber vorher Lösungen von

---

[1]) Auszug aus der Diplomarbeit von Siar-Hong Whang. [2]) R. Collander, Kolloidchem. Beih. **19**, 72. 1924. Soc. scient. fenn. Comment-Biol. **2**, 6. 1926. [3]) R. Brinkmann und A. V. Szent-Györgyi, Biochem. Ztschr. **139**, 261. 1923.

Natriumoleinat, Natriumlinolat, Pepton-Witte, Atropin, Pilocarpin, Strychnin, Morphin, Kaffein usw. durch die Membranen hindurchgehen liess, so ging nachher auch das Hämoglobin hindurch, und es liess sich zeigen, dass die Porenkanäle, soweit man dieselben annehmen durfte, durch die erstgenannten Lösungen keine Erweiterung erfahren hatten.

Diese und ähnliche Versuche führten zu der Frage, ob etwa die Durchflusszeit einer Flüssigkeit wie Wasser durch Glaskapillaren geändert wird, wenn man die Wandung der Kapillaren mit einer dünnen Schicht von Öl oder dergleichen benetzt.

II. Versuchsapparat[1].

Als Apparat wurde das einfache Viskosimeter benutzt, welches von Traube und Magasanik vor kurzem in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1927, Nr. 48, beschrieben wurde.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer kapillaren Röhre, welche an beiden Enden erweitert ist und an einem Ende im rechten oder stumpfen Winkel umgebogen ist. An der Röhre befinden sich in einem gewissen Abstande zwei Marken, so dass man die Durchflussgeschwindigkeit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge bestimmen kann.

Man spannt die Röhre mit einer geeigneten Klammer fest an ein Stativ unter einem bestimmten Winkel gegen die horizontale Ebene. Den Winkel liest man ab mit Hilfe eines halbkreisförmigen Winkelmessers, welcher an dem Stativ befestigt ist. Je grösser die Zähigkeit der zu messenden Flüssigkeit ist, um so grösser wird man den Winkel wählen, um so schräger wird man die Röhre einspannen. Um die Temperatur konstant zu halten, ist die Kapillarröhre mit einem zylindrischen Mantel umhüllt, der mit Wasser gefüllt ist und ein Thermometer enthält.

Da durch die Oberflächenspannung des sich loslösenden Tropfens die Ausflusszeit und somit die Viskosität in geringem Grade beeinflusst wird, hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Tropfenbildung zu vermeiden, indem man das betreffende Rohrende genau auf die Oberfläche einer Flüssigkeitsmenge in einem Schälchen einstellt[2].

[1]) Die folgenden Versuche sind abgesehen von einigen vorläufigen von Herrn Dannenberg ausgeführten Versuchen von dem einen von uns (Siar-Hong Whang) ausgeführt worden. [2]) Der sehr einfache Apparat ist mit Winkelmesser und geeignetem Stativ zu beziehen durch die Firma C. Gerhardt in Bonn.

Will man die Flüssigkeit nicht einfach in der schief geneigten Röhre hinuntergleiten lassen, sondern mehr oder weniger grosse Drucke anwenden, so verbindet man, wenn die Drucke nicht allzu gross zu sein brauchen, die Röhre mit folgendem einfachen Druckapparat. Ein T-Rohr taucht mit dem senkrechten Schenkel in einen wassergefüllten Zylinder, der eine wagrechte Schenkel ist mit der Druckluftleitung oder dergleichen verbunden, der andere mit dem Viskosimeter. Der Überdruck ist durch die Länge des eintauchenden senkrechten Schenkels gegeben.

III. Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass in einem Kapillarrohre von 0·178 mm Radius, einem Abstande der Marken von 32·4 cm und einer Schrägstellung gegen die Horizontalebene von 3° bei einer Temperatur von 20° C die Ausflusszeit von Wasser nach Erzeugung einer Wandschicht von *Ölsäure* mit der Ausflusszeit von Wasser ohne Wandschicht verglichen wurde.

Die Wandschicht wurde erzeugt, indem eine ätherische Lösung von 10 % Ölsäure einmal in der Röhre aufgesaugt und der Äther verdampft wurde.

Die Versuchsergebnisse sind enthalten in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Ohne Wandschicht:	199 Sekunden
Mit Wandschicht:	49 Sekunden

Neigung 3°, Temperatur 20° C, Konzentration der Ölsäure 10 %
Länge der Kapillaren: 32·4, Radius: 0·178 mm.

Wie man erkennt, *findet infolge der Erzeugung der Wandschicht eine bedeutende Beschleunigung der Ausflussgeschwindigkeit statt.*

In der Tabelle 2 wurden ebensolche Versuche ausgeführt, indem in einer Röhre von 0·195 mm Radius und 30·3 cm Abstand der Marken eine Wandschicht von *Octylalkohol* erzeugt und alsdann Wasser hindurchgeleitet wurde.

Tabelle 2.

Ohne Wandschicht:	114 Sekunden
Mit Wandschicht:	20 Sekunden

Neigung: 3°, Temperatur: 20° C;
Konzentration des Octylalkohols in Äther: 1 %.

Man erkennt, dass auch durch den wasserlöslichen Octylalkohol eine sehr bedeutende Beschleunigung der Ausflusszeit des Wassers bewirkt wird.

Da naturgemäss der Octylalkohol allmählich bei mehrfachem Durchfliessen von Wasser sich von der Glaswand loslöste, so war es verständlich, dass allmählich die Ausflusszeit des Wassers in der Octylalkoholröhre sich derjenigen in der reinen Glasröhre näherte.

Die Versuchsergebnisse bei zehnfach wiederholtem Ausfluss des Wassers zeigt

Tabelle 3. Versuchsergebnisse für eine 1%ige ätherische Octylalkohollösung bei 20° C und 5° Rohrneigung. Die Ausflusszeit für Wasser ohne Wandschicht beträgt 114 Sekunden.

1. Mal	29	Sekunden	6. Mal:	101	Sekunden
2. „	30	„	7. „	107	„
3. „	37	„	8. „	111	„
4. „	47	„	9. „	113	„
5. „	97	„	10. „	114	„

Entsprechende Versuche mit einer 1%igen ätherischen Isoamylalkohollösung führte zu den Ergebnissen in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Temperatur 20° C; Zeit für Wasser ohne Wandschicht 114 Sekunden.

1. Mal:	70	Sekunden
2. „	100	„
3. „	108	„
4. „	111	„
5. „	113	„
6. „	114	„

Diese Versuchsergebnisse zeigten nun zunächst, dass eine Sieb- oder Porentheorie, wie sie oben besprochen wurde, selbst dann nicht aufrecht zu erhalten ist, wenn man in Membranen, besonders gelartigen Membranen, durchgehende Porenkanäle annimmt. Das Molekularvolumen der gelösten und hindurchgehenden Stoffe ist gewiss nicht allein ausschlaggebend, nachdem hier einwandfrei festgestellt worden ist, dass die Natur der Wandung einen bedeutsamen Einfluss ausübt. Da oberflächenaktive Stoffe bekanntlich im allgemeinen leicht von den Wandungen der Röhren adsorbiert werden, so war damit auch die Zusammensetzung einer gemischten Lösung von Bedeutung für die Permeabilität von Stoffen, welche in der Lösung vorhanden waren.

Es interessierte uns aber besonders der Einfluss und zwar der grosse Einfluss, welchen das untersuchte Öl und die untersuchten Alkohole auf die Ausflusszeit des Wassers ausübten. Die Versuchsergebnisse interessierten um so mehr, als in bezug auf Öl von UBBELOHDE[1]) und in bezug auf Amylalkohol von J. TRAUBE[2]) vor langer Zeit Versuche ausgeführt worden sind, welche mit meinen Versuchsergebnissen anscheinend in Widerspruch stehen.

---

[1]) UBBELOHDE in ENGLER und HÖFER, Das Erdöl 1, 67. 1913.

[2]) J. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 871. 1886. Die folgenden Sätze dieser vor 42 Jahren veröffentlichten Abhandlung dürften wohl von Interesse sein:

„Es möge mir hier noch gestattet sein, dem Bedenken Ausdruck zu geben, ob die nach dem Ausflussverfahren berechneten Werte η auch mit Recht als die Konstanten der inneren Reibung angesehen werden dürfen.

Zunächst nimmt man an, dass die Substanz der Röhre keinen Einfluss ausübt auf die Grösse des Wertes η. Diese Annahme steht im engsten Zusammenhang mit der bekannten Annahme der Wandschicht in kapillaren Röhren, und ist scheinbar experimentell bestätigt worden durch Versuche HAGENS, welcher Ausflussbeobachtungen in messingnen Röhren angestellt hat, ohne dass sich die hier erhaltenen Ausflusszeiten von den in gläsernen Röhren von gleichen Dimensionen beobachteten unterscheiden. Dieser Schluss ist völlig demjenigen analog, welcher aus den Steighöhenbeobachtungen zwischen vertikalen Platten aus verschiedenem Material fälschlich gezogen ist. Dieserhalb auf meine jüngst erschienene Abhandlung: Einfluss der Temperatur auf die kapillaren Randwinkel (J. pr. Chem. N. F. 31, 514) verweisend, halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass die nach dem Ausflussverfahren berechnete Konstante η einen Faktor enthält, welcher von der Adhäsion der Flüssigkeit zur Wandung abhängig ist, welcher mit der Temperatur variiert, aber bei derselben Temperatur für dieselbe Flüssigkeit und verschiedene Wandungen konstant oder nahezu konstant ist.“ . . .

„Schliesslich darf aber vor allem nicht übersehen werden, dass die Wandschicht in kapillaren Röhren für verschiedene Flüssigkeiten sicherlich verschieden stark ist. Ich verweise dieserhalb auf die Versuche von BÈDE (Mém. couronn. d. Bruxelles 30. 1860). Wenn nun schon von einigen Forschern (vgl. VOLKMANN, WIED. Ann. 18) die Dicke der Wandschicht für so beträchtlich gehalten wird, dass dieselbe bei der Bestimmung der Kapillaritätskonstanten nicht unberücksichtigt bleiben darf, so bleibt zu bedenken, dass bei der Bestimmung der Reibungskonstanten nicht die erste, sondern die vierte Potenz des Röhrenradius in Betracht kommt. Es wäre selbst nicht unmöglich, dass die Berechnung der spezifischen Zähigkeiten verschiedener Flüssigkeiten bei Benutzung von Röhren verschiedener Weite Unterschiede ergibt, welche auf den Einfluss der Wandschicht zurückzuführen sind.“

Man lese auch besonders die oben zitierte Abhandlung von TRAUBE über den Einfluss der Temperatur auf den kapillaren Randwinkel, in welcher TRAUBE sich auf den Standpunkt stellt, dass cos ϑ nicht = 1 gesetzt werden darf, also auch die Konstanten der Oberflächenspannung von der Adhäsion zur Wand beeinflusst werden.

Ubbelohde hat in der bekannten Modifikation des Poiseuilleschen Apparats zur Bestimmung der Viskosität von Wilhelm Ostwald den Durchfluss von Wasser direkt und bei Gegenwart einer Ölschicht untersucht, und er fand, dass das Öl keinen Einfluss auf die Ausflusszeit des Wassers ausübte. Der eine Schenkel des U-Rohres bestand aus einer durch zwei Marken abgegrenzten Kugel und unterhalb dieser Kugel befand sich die Kapillarröhre, während der andere Schenkel gleichfalls eine Kugel und eine weitere Röhre enthielt.

J. Traube hat in einem Apparate, welcher im wesentlichen demjenigen von Poiseuille glich, die Ausflussgeschwindigkeit wässriger Lösungen verschiedener Alkohole in der Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter Temperatur und unter konstantem Druck untersucht, und er fand, dass die innere Reibung der Lösungen mit zunehmender Konzentration bis zu einem Maximum zunahm, dass aber allgemein die Viskosität der alkoholischen Lösungen grösser war als diejenige des Wassers.

Diese scheinbaren Widersprüche der Versuchsergebnisse von Ubbelohde und J. Traube und den vorliegenden Versuchsergebnissen konnten nur dadurch verursacht sein, dass bei den hier beschriebenen Versuchen der Ausfluss der Flüssigkeit ohne Anwendung von Druckapparaten bei nur geringer Neigung der Röhre gegen die Horizontalebene herbeigeführt wurde, während in dem Apparat von Ubbelohde das Wasser unter dem Einfluss einer Drucksäule ausfloss und ganz ebenso in dem Apparat von J. Traube.

Zur Klärung der scheinbaren Widersprüche wurden zunächst die Versuche von Ubbelohde in kleinen U-förmigen Apparaten von verschiedenen Radien der Kapillaren wiederholt, indem die Apparate mit der oben beschriebenen einfachen Vorrichtung zur Erzeugung bestimmter Drucke verbunden wurden.

Die Versuchsergebnisse finden sich, soweit als erforderlich, in den folgenden Tabellen.

Tabelle 5. Röhrenradius: 0·547 mm.

Druck	Ohne Ölschicht	1%ige ätherische Ölsäurelösung
7 cm Wassersäule	49 Sekunden	48·5 Sekunden
14 „ „	26 „	26 „
21 „ „	18·5 „	19 „
28 „ „	15·5 „	15·5 „

Tabelle 6. Röhrenradius 0·266 mm.

Druck	Ohne Ölschicht	1%ige ätherische Ölsäurelösung
7 cm Wassersäule	720 Sekunden	710 Sekunden
14 " "	350 "	360 "
21 " "	240 "	245 "
28 " "	180 "	182 "

Diese Versuche bestätigen somit die Versuchsergebnisse von Ubbelohde. Die Abweichungen seiner Ergebnisse von den Resultaten dieser Arbeit konnte somit nur auf den Umstand zurückgeführt werden, dass bei Anwendung von nicht zu geringen Drucken die Ergebnisse anders waren, als wenn die Flüssigkeit ohne besondere Druckvorrichtung einfach auf schwach geneigter schiefer Ebene heruntergleitet.

J. Traube hatte die oben genannten Versuche mit alkoholischen Lösungen bei noch grösseren Drucken ausgeführt, und somit kann der Unterschied der Ergebnisse der hier vorliegenden und der älteren Versuche nicht auffallen.

Zu denselben Ergebnissen, wie mit den von Ubbelohde benutzten Apparaten in bezug auf den Einfluss des Drucks, gelangt man, wenn man ein Rohr von Traube und Magasunik unter verschiedenen Neigungswinkeln gegen die Horizontalebene einspannt.

Tabelle 7. Rohrradius 0·202 mm; Länge 48 cm; Temperatur 20° C; ätherische Ölsäurelösung 1%ig.

Neigung gegen die Horizontalebene	Ausflusszeit von Wasser gegen Glas	Ausflusszeit von Wasser gegen Ölsäure
1°	205 Sekunden	78 Sekunden
11°	45 "	32 "
21°	26 "	22 "
31°	19 "	19 "
51°	14 "	14 "

In dem Rohre von 0·178 mm (siehe S. 104) wurden bei 1° Neigung gegen die Horizontale die Ausflussgeschwindigkeiten bestimmt für Ölsäurewandschichten von verschiedener Dicke. Es zeigte sich, dass eine ätherische Ölsäurelösung von 0·00001 % Ölsäure noch eine beschleunigende Wirkung auf die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers ausübte. Es ist wahrscheinlich, dass monomolekulare Ölsäurefilme noch wirken.

Um den Einwand zu entkräften, dass die Wirkung des Drucks etwa auf einer Zerstörung der Ölsäurefilme beruhe, wurde in dem Rohre von 0·178 mm Radius mit Hilfe einer 1 %igen ätherischen Ölsäurelösung ein Ölsäurefilm erzeugt, und die Ausflusszeit von Wasser zunächst bei einfachem Hindurchgleiten ohne Anwendung eines Druckapparats gemessen. Dieselbe war = 187 Sekunden, alsdann wurde neunmal hintereinander bei Drucken von 30 bis 60 cm einer Wassersäule Wasser durch die Röhre geführt, die Ausflusszeiten schwankten entsprechend den Drucken von 32 bis 17 Sekunden. Als dann das zehnte Mal das Wasser nach Entfernung des Druckapparats die Röhre durchströmte, war die Ausflusszeit = 190 Sekunden, so dass eine Beschädigung der Ölsäureschicht nicht oder kaum statthatte.

Nach alledem war anzunehmen, dass ein Widerspruch zwischen den älteren Versuchsergebnissen von Ubbelohde und J. Traube, sowie den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht bestand, aber es galt, nunmehr die Ursache der abweichenden Ergebnisse der Versuche mit und ohne Druck festzustellen.

Diese Klärung erfolgte, als die Versuche auf andere, eine Wandschicht erzeugende Flüssigkeiten ausgedehnt und dabei die mehr oder weniger benetzenden Eigenschaften dieser Flüssigkeiten in Betracht gezogen wurden.

Die folgende Tabelle 12 bezieht sich auf die Verwendung von flüssigem Paraffin.

Tabelle 8.

Radius 0·202 mm; Markenabstand 48 cm; Neigung 1°; 20° C.

Konzentration der ätherischen Lösung in Prozent	Ausflusszeit in Sekunden
1	196
0·5	202
ohne Wandschicht	205

Man erkennt, dass im Gegensatz zu Ölsäure das Paraffin auch ohne Druck kaum einen Einfluss auf die Durchflusszeit des Wassers ausübt. Auf den Einfluss von Paraffin, welches mit verschiedenen Mengen von Ölsäure versetzt wurde, bezieht sich

Tabelle 9. Einfluss des Ölsäuregehalts von Paraffin auf die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers.

Neigung 1°; Temperatur 20° C; Radius 0·202 mm; Abstand 48 cm.

Reines Paraffin	0·1% Ölsäure	0·5% Ölsäure	1·0% Ölsäure	5% Ölsäure	10% Ölsäure	20% Ölsäure	50% Ölsäure	Reine Ölsäure
196 Sek.	188 Sek.	153 Sek.	140 Sek.	116 Sek.	102 Sek.	91 Sek.	85 Sek.	78 Sek.

Die obigen Versuche wurden sämtlich mit einer 1%igen ätherischen Paraffinlösung ausgeführt.

Bekanntlich breitet sich Ölsäure in monomolekularer Schicht auf einer Wasseroberfläche aus, während Paraffin sich zu einem linsenartigen Tropfen zusammenballt. In dem ersteren Falle handelt es sich um ein polares Öl, in dem letzteren um ein apolares Öl, und die weiteren Versuche (siehe Tabellen 10, 11 und 12) werden zeigen, dass im allgemeinen die polaren Flüssigkeiten sich bei Bildung einer Wandschicht wie die Ölsäure, die apolaren Flüssigkeiten dagegen wie das Paraffin verhalten.

Die Benetzung bzw. die Grenzflächenspannung an der Grenze von Wasser und der die Wandschicht bildenden Flüssigkeiten ist somit entscheidend für ihr Verhalten. Die folgende Tabelle 10 be-

Tabelle 10.

	Die ätherische Lösung		
	10%ig	1%ig	0·1%ig
Ohne Wandschicht . . .	205 Sek.	205 Sek.	205 Sek.
Amylalkohol	53 „	52 „	
Hexylalkohol	55 „	53 „	
sekundär Octylalkohol .	58 „	57 „	
Xylidin	71 „	98 „	
Tripropylamin	75 „	185 „	
Terpentinöl	77 „	89 „	110 Sek.
Ölsäure	82 „	78 „	89 „
meta-Kresol	97 „	109 „	
Ricinusöl	106 „	103 „	
Amylen	112 „	173 „	200 Sek.
Olivenöl	116 „	99 „	104 „
meta-Toluidin	120 „	167 „	
ortho-Toluidin	118 „	145 „	
Amylacetat	121 „	202 „	
Benzylcyanid	129 „	115 „	
Xylol	139 „	201 „	202 Sek.

Tabelle 11.

	Die ätherische Lösung		
	10 %ig	1 %ig	0·1 %ig
Ohne Wandschicht . . .	205 Sek.	205 Sek.	205 Sek.
Äthylenchlorid	181 „	210 „	
Schwefelkohlenstoff . .	185 „	201 „	
Flüssiges Paraffin . . .	189 „	196 „	206 Sek.
Toluol	191 „	196 „	
Hexan	197 „	195 „	
Chlorbenzol	201 „	193 „	195 Sek.
Tetralin	204 „	192 „	196 „
Anilin	208 „	205 „	211 „
Benzol	210 „	215 „	210 „
Tetrachlorkohlenstoff .	212 „	190 „	
Dekalin	223 „	220 „	230 Sek.

Tabelle 12. Neigung 1°; Radius 0·20 mm.

	Die ätherische Lösung		
	10 %ig	1 %ig	0·1 %ig
Ohne Wandschicht . . .	205 Sek.	205 Sek.	205 Sek.
iso-Amylalkohol	53 „	52 „	
Hexylalkohol	55 „	53 „	
sek. Octylalkohol	58 „	57 „	
Benzol	210 „	215 „	210 Sek.
Toluol	191 „	196 „	
Xylol	139 „	201 „	
Anilin	208 „	205 „	210 Sek.
para-Toluidin (fest) . . .	80 „	135 „	195 „
ortho-Toluidin	118 „	145 „	
meta-Toluidin	120 „	167 „	
Xylidin	71 „	98 „	
Phenol	71 „	125 „	
para-Kresol (fest)	61 „	82 „	
ortho-Kresol (fest) . . .	70 „	90 „	
meta-Kresol	97 „	109 „	
Nitrobenzol	—	211 „	216 Sek.
para-Nitrotoluol	—	147 „	168 „
ortho-Nitrotoluol	—	152 „	181 „
meta-Nitrotoluol	—	180 „	195 „

zieht sich auf eine Anzahl polarer Stoffe und die Tabelle 11 auf eine Reihe die Wandschicht bildender Stoffe, welche ein apolares Ver-

halten zeigen und endlich sind in Tabelle 12 eine Anzahl von Stoffen von verwandter Konstitution zusammengestellt.

Diese letztere Tabelle zeigt, dass die untersuchten Alkohole der Fettsäurereihe nahezu die gleiche stark erniedrigende Wirkung auf die Ausflusszeit des Wassers ausüben, wenn grössere Drucke vermieden werden[1]).

Frumkin hat festgestellt[2]), dass aromatische Verbindungen mit einer polaren Gruppe im Kern viel weniger die Eigenschaften polarer Verbindungen zeigen, wie die entsprechenden aliphatischen Verbindungen. Dies ist auch hier der Fall (vgl. Anilin und Nitrobenzol). Dahingegen nimmt das polare Verhalten zu in Übereinstimmung mit Frumkin bei der Substitution von Benzol : Toluol : Xylol. Die festen Paraverbindungen führen die grösste Viskositätsverminderung herbei, dann folgen die Ortho- und schliesslich die Metaverbindungen.

Es ergibt sich aus diesen und weiteren Untersuchungen mit festen Stoffen, welche eine feste Wandschicht bilden (wie Stearinsäure, Kautschuk, Öl- und Celluloselacke usw.), dass das, was hier für flüssige Stoffe festgestellt wurde, auch für feste Stoffe, also feste Wandschichten gültig ist. Über die Ergebnisse dieser Versuche soll in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

IV. Theoretische Betrachtungen.

Die vorliegenden Feststellungen lassen keinen Zweifel darüber, dass für das Verständnis der beschriebenen Versuchsergebnisse die bekannte Theorie von Langmuir und Harkins von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die beiden amerikanischen Forscher haben bekanntlich festgestellt, dass Flüssigkeiten, welche wie Ölsäure polare Gruppen enthalten, sich auf einer Wasseroberfläche in dünnen Filmen ausbreiten, in der Weise, dass eine regelmässige Orientierung der Moleküle statthat. Die aktive Carboxylgruppe ist gleichsam in Wasser gelöst und die Moleküle der Ölsäure sind so gerichtet, dass die Kohlenwasserstoffgruppen senkrecht zu der Wasseroberfläche nach aussen orientiert sind. Langmuir nimmt an, dass die in Betracht kommenden Anziehungskräfte nur von Molekül zu Molekül wirken, und dass demnach der vom Wasser beeinflusste Ölfilm monomolekular ist, d. h. nur aus einer einzigen Schicht von Molekülen besteht. Wenngleich diese letztere An-

[1]) Vgl. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 871. 1886. [2]) Frumkin, Z. physikal. Chem. 123, 321.

nahme noch nicht ganz sicher gestellt ist, so kann man doch annehmen, dass jedenfalls bei Stoffen mit polaren Gruppen die Anzahl der tatsächlich adsorbierten Molekülschichten sehr gering ist. Während Öle mit polaren Gruppen die Wasseroberfläche gut benetzen und sich demgemäss ausbreiten, ist dies bei apolaren Ölen, wie beispielsweise Paraffin usw., nicht der Fall. Solche Öle breiten sich auf der Wasseroberfläche nicht aus, sondern bilden linsenförmige Tröpfchen.

Man kann nun nach neueren Arbeiten, auf welche wir unten eingehen werden, annehmen, dass bei Berührung von festen Wänden, wie Glas, Metall usw., mit polaren und apolaren, d. h. benetzenden und nicht benetzenden Flüssigkeiten dasselbe geschieht, wenn auch der Grad der Benetzungsfähigkeit verschiedener fester und flüssiger Oberflächen durch dieselbe Flüssigkeit sehr verschieden sein kann.

Die hier ausgeführten Versuche lassen keinen Zweifel darüber, dass sowohl Ölsäure wie auch Paraffin eine mehr oder weniger festhaftende Wandschicht an der Glaswand bilden, aber von einer Orientierung der Moleküle nach der Glaswand hin kann nur bei der Ölsäure die Rede sein (siehe weiter unten die Arbeiten von Woog und Trillat).

Es wurde somit festgestellt, dass die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers nur dann eine Erhöhung erfährt, wenn die Moleküle der Wandschicht in regelmässiger Anordnung orientiert sind, und es wird nun auch verständlich, dass durch die tangentiale Wirkung des Drucks diese regelmässige Anordnung der Moleküle zerstört wird und dass infolgedessen der Einfluss der Wandschicht sich mehr und mehr der Null nähert.

Nachdem die hier vorliegende Arbeit in ihrem experimentellen wie auch theoretischen Teil beendet war, erhielten wir Kenntnis von gewissen, aus französischen Zeitschriften übersetzten Arbeiten von Dr. Paul Woog[1]), sowie von Jean J. Trillat[2]). Sowohl die experimentellen wie theoretischen Erörterungen dieser vortrefflichen Arbeiten ergänzen und bestätigen unsere Ausführungen in höchst willkommener Weise.

---

[1]) Dr. Paul Woog, „Die Bedeutung der molekularen Oberflächenerscheinungen für die Reibungsverminderung in den Fällen der unvollkommenen Schmierung“ in der Zeitschrift „Der Ölmarkt“ Nr. 27, 28 und ff. 1927. [2]) Jean J. Trillat, „Moderne Anschauungen über die Reibung“ in der Zeitschrift „Metallwirtschaft“ vom Januar 1928.

Es sind praktische Gesichtspunkte, welche die genannten Autoren veranlasst haben, sich mit den Reibungsproblemen zu beschäftigen. Die beiden Forscher stellen übereinstimmend mit anderen Forschern fest, dass, wenn eine feste Metallplatte, beispielsweise eine Eisenplatte, von einer beweglichen Metallplatte durch eine Ölschicht usw. getrennt ist, zwei verschiedene Arten der Reibung zu unterscheiden sind:

1. die flüssige Reibung, 2. die halbflüssige Reibung.

Bei der flüssigen Reibung sind die festen Oberflächen durch eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht getrennt, die an den Oberflächen haftet und eine erhebliche Dicke besitzt. In diesem Falle verschwindet der Einfluss der Oberflächen vollkommen, die Reibung vollzieht sich im Schmiermittel und ist lediglich abhängig von der Viskosität desselben.

Häufig findet man aber in der Praxis eine unvollkommene Schmierung verwirklicht, wie es im Falle der halbflüssigen Reibung der Fall ist. Die Bildung einer vollkommenen Flüssigkeitshaut wird nicht erreicht.

Wohl definierte Gesetze lassen sich für die halbflüssige Reibung nicht aufstellen. Der Reibungswiderstand basiert teilweise auf flüssiger, teilweise auf fester Reibung. Je mehr die feste Reibung vorherrscht, um so mehr tritt eine Eigenschaft, die man mit Fettigkeit oder Schlüpfrigkeit bezeichnet, in den Vordergrund, und um so weniger Bedeutung kommt der Viskosität des Öls zu.

Bei dieser halbflüssigen Reibung, welche ganz besonders von den Praktikern studiert wurde, spielen nun die Oberflächen der Metalle usw., sowie die Molekularstruktur der Öle eine ausschlaggebende Rolle, und die genannten Forscher sind zu dem Ergebnis gelangt, dass auch beim Studium dieser Phänomene die Öle, je nachdem sie polare Gruppen enthalten oder apolar sind, eine sehr verschiedene Wirkung entfalten. WOOG wie auch TRILLAT greifen auf die LANGMUIR-HARKINSsche Theorie zurück. Sie nehmen an, dass die metallischen Oberflächen als ein elektromagnetisches Feld zu betrachten sind, welches auf die polaren Gruppen polarer Öle anziehend wirkt und eine Richtung der Moleküle in derselben Weise herbeiführt, wie dies oben besprochen wurde. Wenn das Kraftfeld, welches von den Metalloberflächen ausgeht, durch die polaren Anziehungen der gerichteten Ölmoleküle gut abgesättigt ist und zwar nach beiden entgegengesetzten Seiten der beiden Metalloberflächen, so bleiben zwischen den Metalloberflächen

mehrere gerichtete Schichten der inaktiven Molekülgruppen, also Kohlenwasserstoffgruppen, und es verbleibt eine Schlüpfrigkeit, darunter wird verstanden die Gesamtheit der Phänomene, die unter der Einwirkung der festen Gleitflächen eine Schmierschicht aufrechterhalten und die Reibung vermindern, ohne dass dabei die Schmierung die rein hydrodynamische Form annimmt, bei der allein der durch den Grad der Viskosität gegebene Widerstand ausschlaggebend ist.

In den Fällen einer vollkommenen Schmierung, bei der die Schmierschicht genügend stark ist, um die rein flüssige Reibung zur Ausbildung kommen zu lassen, ist allein die Viskosität des Schmiermittels für die Reibungsverminderung von Belang. In den Fällen der unvollkommenen Schmierung ist der eigentlich reibungsvermindernde Faktor lediglich die Schlüpfrigkeit des Schmiermittels, welche von den verschiedensten physikalischen und chemischen Einwirkungen abhängt.

Wenn Woog und Trillat annehmen, dass die Moleküle der polaren Öle in derselben Weise in bezug auf die Metalloberflächen orientiert sind, wie nach Langmuir und Harkins gegenüber einer Wasseroberfläche, so handelt es sich hier nicht um eine kühne Hypothese, sondern durch eine Reihe vortrefflich ausgeführter experimenteller Untersuchungen ist ein bündiger Beweis für die Richtigkeit dieser Annahmen geführt worden. Schon die Messungen der Grenzflächenspannung von Ölen gegenüber Wasser wie auch Quecksilber zeigen, dass sich in bezug auf die Grösse der Benetzung bzw. Grenzflächenspannung im allgemeinen erhebliche Unterschiede geltend machen zwischen polaren und nicht polaren Ölen[1]). Ganz besonders aber sind die zahlreichen und schönen Untersuchungen mittels Röntgenstrahlen zu erwähnen (siehe die Arbeit von Trillat), welche keinen Zweifel darüber lassen, dass an der Grenze von Metall und Öl eine regelmässige Orientierung der Moleküle statthat.

Was nun die nicht polaren Öle, wie Paraffin usw., betrifft, so kann natürlich von einer Absättigung des molekularen Kraftfeldes, welches, gleichgültig, ob es elektromagnetischer oder anderer Natur

[1]) Siehe hier insbesondere auch die Arbeit von Bachmann und Brieger, Über die Benetzungswärme von Öl zu Metall und ihre Beziehung zur Schmierergiebigkeit. Zsigmondy, Festschrift, Kolloid-Ztschr. **36**, 142. 1925. Die Verfasser stellen fest, dass die Benetzungswärmen der polaren Öle an Kupfer weitaus grösser sind als diejenigen der apolaren Öle. Ebenso siehe J. Traube, Über Flotation. Metall und Erz 1928.

ist, von der Metalloberfläche ausgeht, nicht die Rede sein. Hier findet keine Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle statt und der Einfluss der festen Oberflächen auf den Reibungsvorgang ist viel beträchtlicher als bei der Anwendung der polaren Öle, bei deren Verwendung die Reibung sich am äussersten inaktiven Ende des Moleküls abspielt und die vom Schmiermittelmolekül selbst ausgehende Energie am kleinsten ist. Man begreift, dass, wenn sich zwei in ihren Kraftwirkungen durch die anhaftende polare Flüssigkeit abgesättigten Metalloberflächen dieser Art aneinander verschieben, die Reibung sich unter günstigeren Bedingungen abwickelt, als wenn die Kräfte, welche von den Metalloberflächen ausgehen, nicht abgesättigt sind und durch Ölschichten getrennt sind, welche keine Orientierung erfahren haben und ein wirres Durcheinander bilden.

Man wird erinnert an die dem Hydrodynamiker bekannten laminaren bzw. turbulenten Strömungen, mit dem Unterschiede, dass in unserem Falle diese Strömungen auf eine andere Ursache zurückgeführt werden: die Orientierung oder Nichtorientierung der Moleküle.

Die auszugsweise wiedergegebenen Erörterungen der beiden französischen Forscher zeigen, dass hier bei den Phänomenen der praktisch bedeutsamen Schmierung zwischen Metalloberflächen analoge Betrachtungen angestellt sind, wie von uns bei den Erscheinungen, welche sich abspielen, wenn eine Flüssigkeit wie Wasser sich in einer Glasröhre, welche mit und ohne Wandschicht aus polaren und apolaren Stoffen versehen ist, sich fortbewegt.

Theorie von Helmholtz. In der bekannten Gleichung von Poiseuille $Q = \frac{\pi}{8} \frac{pR^4}{\eta L}$ spielt bekanntlich die Natur der Röhrenwand, durch welche eine Flüssigkeit unter bestimmten Drucken hindurchgeführt wird, keine Rolle.

Helmholtz hat indessen gezeigt, dass die Poiseuillesche Gleichung nur ein Spezialfall einer allgemeineren Gleichung ist, welche lautet:

$$Q = \frac{\pi}{8} \frac{pR^4}{\eta L} \left(1 + \frac{\lambda}{R}\right).$$

Hier ist λ eine Konstante, welche von der Natur der Flüssigkeit und der Röhrenwand abhängt, und von Helmholtz als der Gleitungskoeffizient bezeichnet wird. Nur wenn $\lambda = 0$ ist, gilt Poiseuilles Formel.

λ wird nun gleich 0 angenommen, wenn der äusserste Hohlzylinder an der Röhrenwand festhaftet wie Wasser an Glas. Das Wasser fliesst gleichsam in einer Röhre aus Wasser. Wenn dagegen, wie bei Quecksilber und Glas, keine Benetzung stattfindet, so war zu vermuten, dass hier λ einen enfdlichen Wert hat, somit die Reibungskonstante nicht der vierten Potenz des Röhrenradius proportional ist. In diesem Falle sollte die pro Sekunde ausfliessende Flüssigkeitsmenge grösser sein als nach POISEUILLEs Gesetz. E. WARBURG[1]) namentlich hat die Ausflussgeschwindigkeit von Quecksilber in Glasröhren näher untersucht, er gelangt aber zu dem Ergebnis, dass der Gleitungskoeffizient λ gleich 0 ist. Später haben TAMMANN und HINÜBER[2]) gleichfalls die innere Reibung von Quecksilber in Röhren aus Glas, Stahl, Nickel und Kupfer untersucht, und sie finden erhebliche Unterschiede der Reibungskonstanten, besonders in Kupferkapillaren, gegenüber namentlich Glas und Stahl, wie auch in vermindertem Masse gegenüber Nickelkapillaren, welche sie auf die bessere Benetzung der Kupferkapillaren zurückführen. Die Reibungskonstante erwies sich in Kupferkapillaren etwa dreimal so gross wie in Glaskapillaren.

Bemerkenswert nach dieser Richtung sind auch gewisse Versuche von HARDY[3]), welcher einen Zylinder aus Stahl auf eine ebene Platte auf Glas, Stahl, Kupfer usw. stellte, wobei eine geringe Flüssigkeitsschicht den Zylinder von der Platte trennte. Mit Hilfe von Rollen war diese Vorrichtung verbunden mit einer Waageschale, und es wurden nun die Gewichte bestimmt, welche erforderlich waren, um den Zylinder momentan von der Platte zu trennen. Bei diesen Phänomenen zeigte sich gleichfalls ein erheblicher Einfluss des Materials von Platte und Zylinder, auch bei benetzenden Flüssigkeiten, und HARDY weist mit Recht darauf hin, dass diese Beobachtungen für das Studium der inneren Reibungsphänomene von Bedeutung sein könnten.

Indessen weder HELMHOLTZ noch die übrigen genannten Forscher haben den engeren Zusammenhang erkennen können, welcher die Reibungsphänomene mit dem Polaritätsgrade der Stoffe bzw. dem durch die Polarität bedingten Grenzflächenspannungen verbindet. Dies war erst möglich mit Hilfe der Erkenntnisse, welche wir namentlich LANGMUIR und HARKINS verdanken, und es ist erfreulich, dass unsere Ar-

---

[1]) WARBURG, POGG. Ann. **140**, 367. 1870. [2]) TAMMANN und HINÜBER, Z. anorgan. Chem. **167**, 230. 1928. [3]) HARDY, Proc. Royal Soc., London **112**, 62 bis 75. 1926.

beiten durch die mehr technischen Arbeiten von WOOG und TRILLAT, welche von einem ganz anderen Gebiete ihren Ausgang nahmen, eine Stütze finden.

Theoretische Folgerungen.

Sämtliche Gleichungen, in denen die Reibungskonstante vorkommt, sowie die Werte der Reibungskonstanten von wässrigen Lösungen selbst bedürfen hiernach der Nachprüfung.

Es ist insbesondere hinzuweisen auf die Gleichungen von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKY, betreffend die Theorie der BROWNschen Bewegung, sowie die auch für die Fallgeschwindigkeit und die kataphoretischen Erscheinungen wichtige Gleichung von STOKES. Mein Assistent Herr Dr. WEBER und Herr NEUGEBAUER haben es übernommen, in einer sich anschliessenden Mitteilung die hier in Betracht kommenden Probleme zu behandeln[1]).

Biologische Folgerungen.

Die mannigfaltigen Folgerungen, welche sich aus der Feststellung ergeben, dass die Reibungskonstanten von der Zusammensetzung der Wandschicht abhängig sind, erscheinen uns für die verschiedensten Gebiete der Biologie beachtenswert. Es soll in einer besonderen Abhandlung in der Biochemischen Zeitschrift näher hierauf eingegangen werden.

Hier sei nur ganz kurz folgendes bemerkt:

Der Vitalismus spielt in der Biologie auch heute noch eine gwisse Rolle. Wenn man beispielsweise findet, dass der Darm oder die Haut usw. osmotische Vorgänge ermöglichen, welche mit der Lösungstheorie

---

[1]) Hier sein nur daran erinnert, dass PERRIN bei der experimentellen Prüfung der Gleichungen, welche von EINSTEIN, SMOLUCHOWSKY und ihm selbst aufgestellt sind (vgl. PERRIN, Die Atome. Dresden und Nobelvortrag, Kolloidchem. Beih. 26, 199. 1928) mit zwei Stoffen arbeitet: Mastix und Gummigut. Nach unseren Untersuchungen war die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser in einer runden Glasröhre = 205 Sekunden, in derselben Glasröhre mit Wandschicht aus Mastix = 110 Sekunden aus Gummigut = 111 Sekunden. (Die Lösungen waren 5 % ig.) Beide Stoffe sind somit gleichmässig stark polar. Es ist hiernach zu erwägen, ob die von PERRIN berechneten AVOGADROschen Zahlen N, welche zwischen $60 \cdot 10^{22}$ und $68 \cdot 10^{22}$ schwanken (vgl. Nobelvortrag, loc. cit., S. 219), einer Korrektion bedürfen. Versuche über die Fallgeschwindigkeit sowie kataphoretische Versuche von polaren und nicht polaren Stoffen sind geplant.

im Widerspruch zu stehen scheinen, so spricht man von einer spezifischen Triebkraft der verschiedensten Membranen, Drüsen usw., welche einen stark mystischen Beigeschmack hat. Diese Triebkraft verliert ihren vitalistischen Nimbus, wenn man daran denkt, dass wohl die meisten mit Poren durchsetzten Membranen an den beiderseitigen Enden der Poren eine Wandschicht von ungleicher polarer Zusammensetzung aufweisen, und daher ein osmotisches Gefälle vorhanden ist[1]).

Bereits in der Einleitung dieser Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass unsere Auffassungen über die Permeabilitätsphänomene eine wesentliche Änderung erfahren. Die Permeabilität einer gemischten wässrigen Lösung wird in hohem Masse beeinflusst durch die Gegenwart gelöster oberflächenaktiver Stoffe oder polarer emulgierter bzw. suspendierter Stoffe, welche von den Porenwänden teilweise adsorbiert werden. Derartige Stoffe werden nicht nur die Permeabilitätsgeschwindigkeit erheblich erhöhen, sondern sie machen Membranen unter Umständen durchlässig für lebenswichtige Stoffe, die ohne die Gegenwart dieser dritten Stoffe die Membranen nicht passieren können.

Es wird in einer weiteren Mitteilung gezeigt werden, dass die Ausflusszeiten wässriger Lösungen oberflächenaktiver Stoffe den Oberflächenspannungen der Lösungen parallel gehen. Es handelt sich hier um einen Satz von wie uns scheint besonderer theoretischer und biologischer Bedeutung.

Lezithin, besonders aber Cholestearin erniedrigen, wie Versuche zeigten, die Reibung in ausserordentlich hohem Masse, und fast scheint es, als ob das Vitaminproblem hier eine teilweise Klärung finden könnte, ganz besonders aber erfahren die Theorien der Narkose wie der Osmose, die Frage nach dem Geltungsbereich der Grenzflächenaktivitätstheorie und der Lipoidtheorie, sowie die Resorptionsvorgänge durch die Berücksichtigung der Reibungsphänomene eine Beleuchtung, welche manche bisherigen Schwierigkeiten hinwegräumen dürften. Auch auf die Sedimentation der Blutkörperchen sei hingewiesen und besonders noch auf gewisse pharmakologische Probleme, wie die Wirkung gemischter Arzneimittel, die Wirkung von Excitantien usw.

---

[1]) Vgl. die früheren Hinweise hierauf von TRAUBE, PFLÜGERS Arch. f. d. ges. Physiol. in verschiedenen Abhandlungen.

Technische Folgerungen.

Man hat in der Technik, besonders auch in der Schiffbautechnik, die Grenzfläche fest/flüssig hinsichtlich der Reibung wesentlich von dem Gesichtspunkte aus betrachtet, ob die Grenzflächen als glatt oder rauh zu bezeichnen sind.

So einfach liegen die Dinge aber nicht. Der Durchfluss von Wasser durch Glasröhren, welche mit Wandschichten aus verschiedensten Lacken ausgekleidet waren, führten zu dem Ergebnis, dass die Lacke die Reibung in mehr oder weniger hohem, oft sehr bedeutendem Masse beeinflussen — es ergaben sich nicht unbeträchtliche Unterschiede für verschiedene Öllacke, Celluloselacke usw. — und es ist anzunehmen, dass insbesondere bei den kleinen Sportbooten die Art des Anstrichs von nicht unerheblicher Bedeutung ist. Versuche nach dieser Richtung gemeinsam mit Herren der Schiffbauabteilung sind in Aussicht genommen.

Wenn beispielsweise etliche Fische ein so ausgezeichnetes Schwimmvermögen besitzen, so hängt dies in erster Linie mit dem Umstande zusammen, dass die schleimigen Stoffe der Oberfläche stark polar sind. Versuche wurden ausgeführt in bezug auf die Durchflussgeschwindigkeit von Wasser durch Glasröhren, welche mit einer dünnen Wandschicht versehen wurden, aus einer ätherischen Lösung von Schleie- und Aalschleim. Die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers stieg von 205 Sekunden ohne Wandschicht auf 62 bzw. 58 Sekunden mit Wandschicht.

Wenn die Schwimmerin, welche den Kanal an der englischen Küste durchschwamm, ihren Körper mit Fett bestrich, so dürfte dieser Umstand auch ihre Schwimmfähigkeit erhöht haben, und wenn die Enten ihren Schnabel in die Trandrüse tauchen und alsdann ihre Flügel bestreichen, so dürften sie unbewusst sehr zweckmässig handeln.

Dass auch an der Grenzfläche fest/gasförmig Molekülorientierungen stattfinden, ist anzunehmen. Bedenkt man, dass die Luft wasserhaltig ist und die Federn der Vögel wie die Oberflächen der Luftschiffe ja mehr oder weniger von einem Wasserfilm bedeckt sind, so ist es immerhin nicht ausgeschlossen, dass das Problem des Vogelflugs und der Luftschiffahrt mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Beziehung stehen könnten, wenngleich die vorläufigen experimentellen Versuche, welche Herr Dr. Weber ausführte, zu keinen positiven Ergebnissen führten.

Dass die Benetzbarkeit der Flugzeugoberflächen nach anderer Richtung in bezug auf die Eisbildung von Bedeutung ist, und es daher nicht gleichgültig ist, ob man polare oder nicht polare Fette wählt, ist ja bekannt.

Zusammenfassung.

1. Wen man in einer Kapillarröhre, welche in einem gewissen Abstande mit zwei Marken versehen ist und nur ein oder wenige Grade gegen die Horziontalebene geneigt ist, einmal die Ausflusszeit von Wasser von Marke zu Marke bestimmt, und alsdann die Ausflusszeit für Wasser, nachdem man mit Hilfe einer ätherischen Lösung von Ölsäure eine dünne Wandschicht von Ölsäure in der Glasröhre erzeugt hat, so fliesst das Wasser in der Ölsäureröhre mit einer vier- und mehrfachen Geschwindigkeit aus.

2. Wie die Ölsäure, so verhalten sich die verschiedensten polaren Stoffe, sowohl oberflächenaktive wasserlösliche Stoffe, welche eine Wandschicht bilden (wie Amylakohol, Octylalkohol, Amylacetat, Tripropylamin usw.) wie auch polare wasserunlösliche Stoffe (polare Öle usw.).

3. Wandschichten aus apolaren Stoffen (wie Paraffin, Benzol, Chlorkohlenstoff usw.) haben keinen oder einen sehr unbedeutenden Einfluss auf die Reibungskonstante des Wassers.

4. Auch feste polare Stoffe (wie Stearinsäure, Lacke, Kautschuk, feste Benzolverbindungen usw.) wirken in Form einer Wandschicht stark vermindernd auf die Reibungskonstante des Wassers.

5. Wurde die Ausflussröhre mit einem Druckapparate verbunden, oder unter einem grösseren Neigungswinkel gegen die Horizontalebene in das Stativ eingespannt, so wurde der Einfluss der Wandschicht auf die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers auch bei polaren Stoffen schon bei verhältnismässig geringen Drucken gleich 0.

6. Eine Erklärung fanden die hier gemachten Beobachtungen in bezug auf die Abhängigkeit der Reibungskonstanten von dem Material der Röhrenwandungen durch den Hinweis auf die Theorien von Langmuir und Harkins, sowie die von Helmholtz erweiterte Gleichung von Poiseuille. Der Gleitungskoeffizient in der Helmholtzschen Gleichung ist nicht gleich 0, sobald starke polare Wirkungen der Grenzflächenkräfte auftreten.

7. Die Gleichungen von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKY in Bezug auf die Theorie der BROWNschen Bewegung, sowie die STOKESsche Gleichung bedürfen möglicherweise einer Korrektion (siehe die folgende Mitteilung von WEBER und NEUGEBAUER), welche indessen auf die Grösse der Zahl N nur einen sehr geringen Einfluss hat.

8. In biologischer Hinsicht lassen sich mannigfaltige Folgerungen ziehen. Die vitalistischen Ansichten erfahren einen weiteren Abbau, insofern die spezifische Triebkraft verschiedenster Organe, wie Darm usw., auf die ungleiche Reibungsgrösse zurückzuführen ist, welche an den beiden Enden etwa einer Membranpore herrscht. Die Theorien der Permeabilität, der Narkose, die Resorptionsvorgänge und mancherlei pharmakologische Probleme (wie die Vitaminwirkung, die Wirkung der Excitantien usw.) erfahren eine Klärung.

9. Es ist festzustellen, ob und wie weit etwa in der Schiffahrt (für kleine Boote) und vielleicht auch in der Luftschiffahrt der Anstrich der Oberflächen die Reibung beeinflusst.

10. Das Schwimmen der Fische wird durch die schleimigen polaren Stoffe der Oberfläche sehr günstig beeinflusst, vielleicht spielt auch beim Vogelflug das Material der Federn eine Rolle, insofern insbesondere ein Wasserfilm an deren Oberfläche haftet.

Die vorliegende Arbeit ist noch nicht abgeschlossen, sondern wird nach verschiedenen Richtungen eine Fortsetzung erfahren.

Mikroskopische Studien einer „passivierenden“ Schicht am Kohlenstoffstahl und der resultierenden Ätzstruktur.

Von

Carl Benedicks und Per Sederholm.

(Mit 11 Figuren im Text und einer Farbentafel.)

(Eingegangen am 9. 9. 28.)

1. Einleitung.

Zur Erklärung der wohl zuerst von JAMES KEIR[1]) beschriebenen Erscheinung der Passivität des Eisens in Salpetersäure wurde bekanntlich von FARADAY[2]) das Vorhandensein einer schützenden oxydierten Schicht angenommen. SCHÖNBEIN[3]), welcher diese Erscheinung eingehend studiert hatte, lehnte diesen — von ihm als rein mechanisch bezeichneten — Erklärungsgrund ab, obschon es von ihm als ,,eine ebenso einfache als sinnreiche Hypothese“ bezeichnet wurde.

BERZELIUS[4]) nahm eine chemische (allotrope) Veränderung des Eisens als Erklärungsgrund an. Eine Anzahl verschiedener mechanischer oder chemischer Auffassungen sind später zur Darstellung gekommen[5]).

Im allgemeinen ist man wohl nunmehr zur Überzeugung gekommen, dass der Hauptgrund der Passivität im Vorhandensein einer oxydierten Schicht liegt[6]).

Es war allerdings von erheblichem Interesse, wenn es kürzlich EVANS[7]) gelang, die oxydierte Schutzschicht tatsächlich elektrolytisch und chemisch zu isolieren und näher zu studieren.

Im folgenden soll ein Fall beschrieben werden, wo unter anderen Umständen das Auftreten und die Einwirkung einer gegen Angriff schützenden Schicht mikroskopisch verfolgt werden konnte.

---

1) J. KEIR, Experiments and observations on the dissolution of metals in acids and their precipitations. Phil. Trans. 1790. SCHWEIGG, Journ. **53**, 151. (Zit. nach J. F. W. HERSCHEL, Ann. Phys. **32**, 211 (216). 1834.)
2) M. FARADAY, Philos. Mag. **9**, 57, 122. 1836. **10**, 175. 1837.
3) C. F. SCHÖNBEIN, Ann. Phys. **37**, 390. 1836. **38**, 444. 1836. **39**, 137. 1836. Vgl. auch **46**, 331. 1839.
4) J. J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl., **2**, 699. Dresden und Leipzig 1844.
5) Vgl. z. B. F. FOERSTER, Elektrochemie wässriger Lösungen. 3. Aufl. Leipzig 1922. S. 227 u. a.
6) Vgl. die Darstellung in U. R. EVANS, The Corrosion of Metals. 2. Ed. London 1926.
7) U. R. EVANS, J. Chem. Soc. London 1927. S. 1021.

2. Versuchsbedingungen.

Die Tatsache, dass eine hoch konzentrierte Salpetersäure passivierend wirkt, während dies bei einer verdünnteren HNO_3 gewöhnlich nicht der Fall ist, dürfte folgendermassen aufgefasst werden können: bei hoher Konzentration ist die Dissoziation, d. h. die Zahl der H-Ionen, so stark zurückgedrängt, dass der Angriff der Säure — sowohl auf Metall wie auf eine eventuell vorhandene oxydierte Schicht — eine schwache ist. Bei höherem Wassergehalt hingegen bewirkt die grössere Dissoziation, dass der Angriff der Säure in dem Masse verstärkt wird, dass eine eventuell gebildete Oxydschicht schnell gelöst wird.

Wenn diese Auffassung richtig ist, lässt sich schliessen, dass auch *eine sehr verdünnte Salpetersäure merkbar passivierend wirken muss, wenn nur der Dissoziationsgrad genügend zurückgedrängt wird.* Dies kann ja einfach dadurch erreicht werden, dass man als Lösungsmittel eine organische Flüssigkeit wie Äthylalkohol benutzt. Wenn darin die Dissoziation stark herabgesetzt wird, braucht dies ja keineswegs für das Oxydationsvermögen zuzutreffen[1].

Unter dem genannten Gesichtspunkt wurde — anlässlich einer zufälligen Beobachtung — die Ätzwirkung einer verdünnten alkoholischen Salpetersäurelösung bei verschiedenem Wassergehalt untersucht.

Die benutzte reine Salpetersäure hatte das spez. Gewicht 1·40.

Der Äthylalkohol war teils „absoluter Alkohol" von etwa 99·5 % C_2H_5OH, teils etwa 96 %iger Alkohol.

Zur Anwendung kamen die folgenden Ätzflüssigkeiten:

Bezeichnung	HNO_3 in Prozent	C_2H_5OH in Prozent	H_2O in Prozent	$1000\,\lambda$
A	0·1	99·0	0·9	0·297
B	0·1	95·9	4·0	0·483
C	0·1	89·9	10·0	0·568
D	0·1	9·9	90·0	4·56
E	1·1	95·0	4·0	—

[1]) Bekanntlich werden alkoholische Säurelösungen vielfach für metallographische Ätzungen benutzt. Die Ursache mag dabei in erster Linie sein, dass die Ätzwirkung eine sehr gleichmässige wird, da die alkoholische Lösung eine Fläche auch bei der kaum zu vermeidenden Anwesenheit von Fettspuren sehr leicht benetzt wird — was bei Wasser keineswegs der Fall ist. Der Vorzug der alkoholischen Lösungen mag aber auch darin liegen, dass wegen der geringen Dissoziation erheblich konzentriertere — und demnach haltbarere — Lösungen angewandt werden können, als dies bei wässriger Lösung möglich wäre — da ja der Angriff ein sehr schwacher sein muss.

λ gibt die Leitfähigkeit eines Zentimeterprismas in inversen Ohm bei Zimmertemperatur.

Die benutzte Zeit der Einwirkung war durchgehend 20 Minuten.

Das metallische Material bestand aus einem sehr schlackenreinen, schwedischen Werkzeugstahl (Handelsmarke: Fagersta [G] 22) folgender prozentischer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	1·08	Phosphor	sehr niedrig
Silicium	0·29	Schwefel	,, ,,
Mangan	0·20		

Der Stahl war weichgeglüht, d. h. der Zementit kommt im sphäroidisierten Zustand vor. Die Mikrostruktur ist in Fig. 1 ersichtlich (1200 mal).

Die Probestückchen (13 × 13 × 6 mm) wurden in gewöhnlicher Weise geschliffen und poliert; bei der Ätzung wurde selbstverständlich mit grösster Sauberkeit vorgegangen (bezüglich des Erreichens eines fettfreien Zustands, siehe S. 131). Benutzte Flüssigkeitsmenge: etwa 30 cm³.

3. Beobachtungen.

Das mit der am wenigsten wasserhaltigen Lösung A (0·9 % H_2O) erhaltene Resultat wird durch Fig. 2 (250 mal) dargestellt. In ausgedehnten Teilen der Oberfläche ist die Mikrostruktur (Fig. 1), ungeachtet der langen Ätzungszeit, nur sehr undeutlich zu beobachten, während stellenweise die Ätzwirkung eine kräftige ist. Die resultierende Struktur macht entschieden den Eindruck, dass die Oberfläche des Präparats mit einer gegen Angriff — wenn nicht vollständig, doch teilweise — schützenden Schicht belegt worden ist, welche nur stellenweise fehlt.

Die Farbe der — in diesem Falle anscheinend ziemlich dünnen — Belegung ist eine gelbliche.

Mit der Lösung B (4 % H_2O) — bei welcher die fragliche Erscheinung zuerst entdeckt wurde — erhielt man das in Fig. 3 (250 mal) ersichtliche Resultat.

In diesem Falle tritt in ausgedehnten Teilen des Präparats die eigentliche Mikrostruktur gar nicht hervor. Es sind offenbar grosse Teile des Präparats mit einer gegen die Ätzung schützenden Schicht belegt worden. Dazwischen tritt die Mikrostruktur, wegen stattgefundener Ätzwirkung, deutlich und gleichmässig hervor.



Fig. 1. Ätzflüssigkeit E. 1200 mal.

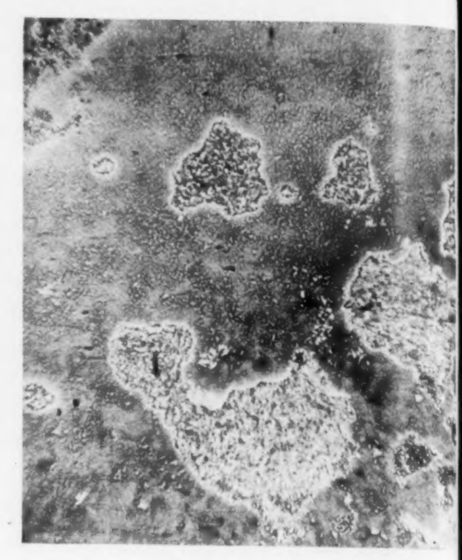


Fig. 2. Ätzflüssigkeit A. 250 mal.



Fig. 3. Ätzflüssigkeit B. 250 mal.

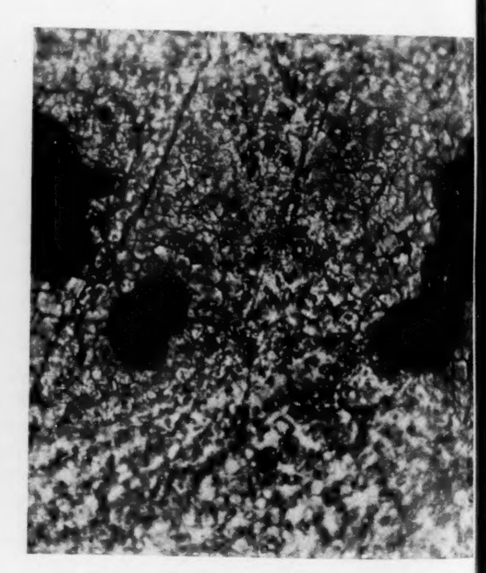


Fig. 4. Ätzflüssigkeit B. 800 mal.

Dass in diesem Falle die Schicht von erheblicher Dicke ist, geht daraus hervor, dass ihre Begrenzungslinien sehr deutliche NEWTONsche Farbensäume aufweisen. Dieselben sind in Fig. 3 nur teilweise deutlich zu sehen; in der Farbenphotographie (Tafel 1, 250mal) treten sie aber sehr schön hervor; eine Eigenfarbe der Schicht ist wegen den roten und grünen Interferenzfarben kaum sichtbar.

Die erhebliche Dicke der entstandenen Schicht trat in der folgenden, gänzlich unerwarteten Weise hervor. Wenn das Präparat, nachdem es über Nacht in trockener Luft gestanden war, wieder beobachtet wurde, zeigte sich die Oberfläche mit einer grossen Zahl von kleinen rötlichen, über die Fläche erhobenen Bildungen besetzt, die als Rostpartikeln identifiziert werden konnten. Auf dem gleichmässig geätzten Teile des Präparats fanden sich keine solche Rostpartikeln. Sie kamen ausschliesslich vor an Stellen, wo die — durch gelbliche Farbe gekennzeichnete — Belegung vorhanden war.

Es zeigte sich nun bei höherer Vergrösserung, dass die Belegung in der Nähe der Rostpartikeln deutliche Zusammenziehungsrisse aufwies; siehe Fig. 4 (800mal) und in noch deutlicherer Weise Fig. 5 (800mal), welche gröbere Risse aufweist. Dass diese Risse tatsächlich als Trocknungsrisse zu deuten sind, geht hervor aus Fig. 6 (500mal), welche eine gewisse, zusammengetrocknete, organische Schicht darstellt[1]).

Ähnliche Rissstruktur wurde im Acetatkupfer beobachtet[2]).

Aus diesem Befund lässt sich schliessen, dass die auftretende Schicht tatsächlich eine erhebliche Dicke besitzt, und dass sie sich — wohl unter Wasserabgabe — zusammenziehen kann.

Die Substanz wäre vielleicht als ein teilweise dehydrotisiertes Hydroxyd anzunehmen; solche kommen ja angeblich vor in den Mineralien Göthit ($Fe_2O_3 . H_2O$; rhombisch) und Limonit ($Fe_2O_3 . 1^1/_2 H_2O$; amorph).

Es liegt begreiflicherweise nahe, die Bildung hier als eine hydrolytische aufzufassen.

Die Substanz ist selbstverständlich nicht — wenigstens nicht ohne weiteres — mit derjenigen zu identifizieren, die in konzentrierter Salpetersäure gebildet wird.

---

[1]) Vgl. C. BENEDICKS, An investigation of a case of intense local corrosion arising from hot-wall action. Ingeniörsvetenskapsakademiens handlingar Nr. 60, S. 22 (Fig. 35). Stockholm 1927. [2]) C. BENEDICKS, Metallurgie 4, 5, 34. 1907 (Fig. 15).



Fig. 5. Ätzflüssigkeit B. 800 mal.

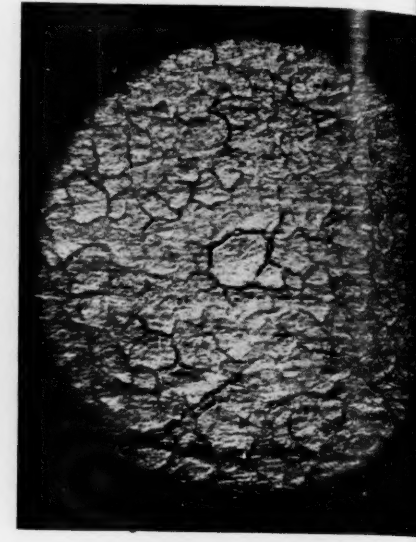


Fig. 6. 500 mal.

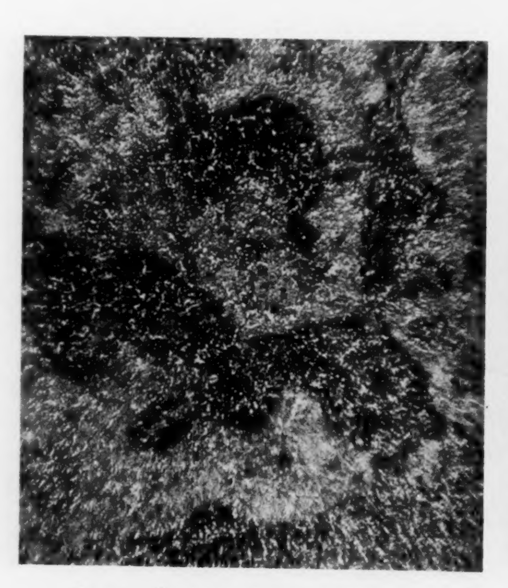


Fig. 7. Ätzflüssigkeit B. 250 mal.

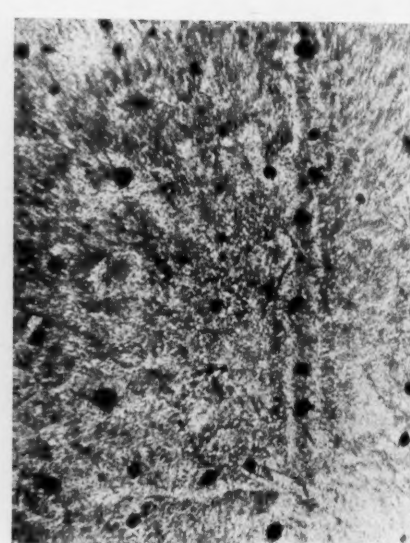


Fig. 8. Ätzflüssigkeit C. 250 mal.

Die Dicke der Schicht macht ohne weiteres klar, dass sie für die Säure durchaus nicht undurchdringbar ist[1]), dass sie also einen Angriff nicht vollständig ausschliessen kann.

Diese Schlussfolgerung stimmt vollständig mit dem Resultat einer erneuerten Ätzung mit der Flüssigkeit *B*. Wohl wegen eines Unterschieds in der Temperatur ist in diesem Falle am Präparat tatsächlich kaum eine Belegung noch vorhanden. Dass sie aber vorhanden gewesen ist, erhellt dadurch, dass das vorhandene Ätzgefüge im grossen identisch ist mit dem früher (Fig. 3) erhaltenen, wie aus Fig. 7 (250 mal) ersichtlich. Die ganze Oberfläche ist hier angegriffen, wesentlich weniger aber diejenigen Teile, die einer vorherigen Belegung entsprechen.

Dem in Fig. 7 ersichtlichen groben Ätzgefüge entspricht offenbar keine wirkliche Struktur — wie das Bild an sich vermuten lassen könnte.

Wesentlich anderes Ätzresultat wurde mit der wasserreicheren Lösung *C* (10 % H_2O) gewonnen. In diesem Falle sieht man von einer Belegung zunächst sehr wenig. Bei näherer Betrachtung findet man aber, dass die ganze Oberfläche marmoriert aussieht, und zwar dadurch, dass eine Unmenge schwacher gelbstichiger Flecken vorhanden sind, wo die wirkliche Mikrostruktur nur undeutlich hervortritt. An sich wenig hervortretend wird diese partielle Belegung aber sehr deutlich dadurch, dass nahezu zentrisch in jeder Fläche eine verhältnismässig sehr tiefe Ätzgrube („Pit“) vorhanden ist (Fig. 8, 250 mal). Es ist auffallend, dass diese Ätzgruben — von denen sonst im Material keine Spur beobachtet wurde — in nächster Beziehung stehen zu dem Vorhandensein einer partiell schützenden Schicht.

Anzunehmen ist wohl, dass eine solche sofort zustande kommt an einzelnen Punkten, dass sie aber von der Ätzflüssigkeit durchbrochen wird. Hier entsteht schnell ein streng lokalisierter Angriff, welcher um so mehr hervortretend ist, als in diesem Falle die Säure — wegen der von den 10 % Wasser hervorgebrachten Dissoziation — erheblich stärker ätzend wirkt (als Lösung *B*). Da gleichzeitig die gebildete Schicht angegriffen und grossenteils aufgelöst wird, muss allmählich auch ein gewöhnlicher „regionaler“ Angriff zustande kommen.

Der auffallende Umstand, dass die Schicht am wenigsten angegriffen wird ringsum den Ätzgruben, könnte etwa den Eindruck machen, dass man mit einer Wirkung elektrischer Lokalelemente zu rechnen

[1]) Vgl. U. R. Evans, J. Chem. Soc. London 1927. S. 1020 (1021).

hätte, wobei die weniger angreifbare Schicht als leitend anzunehmen wäre, wie man es nicht selten bei der Korrosion von Eisen oder Kupfer beobachtet, wenn diese Metalle von einer zusammenhängenden Oxydschicht bedeckt sind. Es scheint uns aber ausreichend anzunehmen, dass durch den lokalisierten Angriff des blossgelegten Metalls eine ganz und gar sekundäre Schutzwirkung der umgebenden Schicht zustande kommt.

Es sei hinzugefügt, dass kein merkbarer Zusammenhang besteht zwischen den Ätzgruben und den in minimaler Menge im Stahl vorhandenen Schlackeneinschlüssen.



Fig. 9. Ätzflüssigkeit D. 250mal.

Schliesslich wurde die Ätzwirkung der schwachen Säure festgestellt (0·1 % HNO_3), wenn dieselbe reichlich Wasser statt Alkohol enthält, wo also die Oxydationswirkung (bzw. eventuelle Hydrolyse des gebildeten Eisensalzes) gegen die reine Lösungswirkung zurückstehen muss (Lösung *D*).

Wie zu erwarten, war die Ätzwirkung nunmehr eine sehr regelmässige, ohne eigentliche Zeichen einer Schichtbildung. Es kamen aber selten einzelne unangegriffene Stellen vor (Fig. 9, 250mal). Vermutet wurde, dass dieselben nur von Fettspuren herrührten: bei den Lösungen *A*, *B*, *C*, welche häuptsächlich Äthylalkohol enthielten, konnten Fett-

spuren kaum einwirken; bei der Lösung *D*, wo hauptsächlich Wasser vorhanden ist, müssen Fettspuren merkbar einwirken können.

Es erschien aber wichtig, die Richtigkeit dieser Auffassung experimentell festzustellen. Zur Erzielung einer vollständigen Fettfreiheit — was ja eine ziemlich schwierige Aufgabe ist — hat der eine der Verf.[1]) früher empfohlen, den zu reinigenden Gegenstand sich kondensierendem Dampf von Äthylalkohol auszusetzen. Später ist für den fraglichen Zweck sehr effektiv und einfacher gefunden, den Gegenstand mit Baumwolle, die einen wässrigen Brei von (geschlämmter oder gefällter) Kreide enthielt, sorgfältig abzuwischen. Wegen der



Fig. 10. Ätzflüssigkeit D. 250 mal.

überaus grossen Ausdehnung der Oberfläche der Kreide im Vergleich zur Oberfläche des Gegenstandes geht praktisch jede Spur Fett usw. von diesem zur Kreide über. Um das entfettete Präparat bequem hantieren zu können, wurde ein — für viele ähnliche Zwecke nützliche — Pinzette mit Fettsperre konstruiert. Dargestellt wird die Fettsperre dadurch, dass eine passende Stelle umwickelt wird mit Baumwollefaden, welcher mit einem alkoholischen Brei von Kreide getränkt worden ist; zum Schutz wird die Fettsperre etwa mit einem darüber geführten Glasrohr bedeckt.

[1]) C. Benedicks, Physikal. Ztschr. 11, 253. 1910.

Wenn die Ätzung nun fettfrei ausgeführt wurde, zeigte sich tatsächlich, dass der mit der Lösung *D* erhaltene Angriff ein durchaus regelmässiger war (Fig. 10, 250mal). Von weniger geätzten Teilen ist nun nicht die Rede.

4. Allgemeine Diskussion.

a) Nach den angeführten Beobachtungen lässt sich in erster Linie die für die Metallmikroskopie nicht ganz unwichtige Angabe machen, dass die mit ganz schwacher alkoholischer Salpetersäure (0·1 % HNO_3) zu erhaltende, verhältnismässig grobe Struktur mit dem wirklichen Gefüge des Metalls an und für sich nichts zu tun hat: eine dabei zustande kommende, partiell schützende Schicht ergibt sowohl ein fremdes, marmoriertes Aussehen, wie auch unter Umständen — bei höherem Wassergehalt — kräftige Ätzgruben.

b) Bezüglich der schon gestreiften Frage nach der Natur der gebildeten Schicht lässt sich wenig sagen. Die in Fig. 3 abgebildete Schicht (bei 4 % H_2O der Lösung erhalten) besitzt eine erhebliche Dicke und ist als wasserhaltig zu bezeichnen; sie muss wohl von derjenigen, die bei konzentrierter Salpetersäure erhalten wird, erheblich abweichen.

Viel eher wäre die in Fig. 2 ersichtliche, bei nur 0·9 % H_2O gebildete, erheblich dünnere Schicht mit derjenigen, die bei konzentrierter Säure gebildet wird, zu vergleichen.

c) Es könnte sonderbar vorkommen, dass die Lösung einmal eine Schicht hervorbringt, diese aber dann wieder aufzulösen bestrebt ist (dieser Einwand wurde wenigstens von Schönbein[1]) gegen Faraday gemacht!). Die Sache erscheint jedoch leicht verständlich, wenn man nur daran festhält, dass die Salpetersäure zwei Wirkungen ausübt, nämlich 1. Oxydation und 2. Auflösung.

Für die durch jene Einwirkung (1; mitzurechenn wäre auch der Fall, dass die Schichtbildung nur eine mehr sekundäre hydrolytische Wirkung wäre) gebildete Schicht muss charakteristisch sein, dass ihre Bildungsgeschwindigkeit schnell abnimmt, und zwar um so schneller, je undurchdringlicher sie ist. In einem Schaubild, wo die Menge der gebildeten Schicht gegen die Zeit aufgeführt wird, muss der Bildung der Schicht eine Kurve wie *A* (Fig. 11) entsprechen. Dieselbe

[1]) Schönbein, loc. cit.

soll zunächst der Bildung einer Schicht, sagen wir von „Oxydhydrat“, z. B. $FeO.OH$, entsprechen. Nach gewisser Zeit, wo der Zuwachs verzögert worden ist, lässt sich aber erwarten, dass das Eisen mit dem am nächsten liegenden Oxydhydrat reagiert, so dass eine praktisch undurchdringliche Schicht von FeO an der Eisenoberfläche gebildet wird. Hierdurch muss die Lage der Kurve A etwas niedriger ausfallen, als sonst der Fall wäre, d. h. als A'.

Die Auflösung muss dagegen wesentlich gegen die Zeit proportional angesetzt werden, wie dies durch eine Linie B dargestellt wird. Liegt dieselbe sehr niedrig, wie B', ist die „Passivierung“ praktisch genommen eine vollständige. (Liegt sie wie B''', kommt eine Passivierung überhaupt nicht zustande.) Bei einer Lage wie B'' versinnlicht die

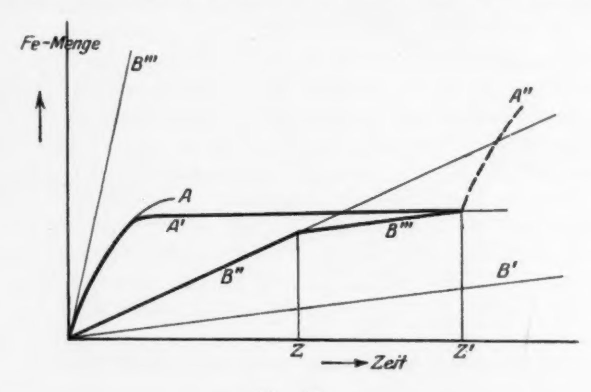


Fig. 11.

Figur, wie die (etwa nach einem Flächenelement) gebildete Schicht nach einer gewissen Zeit Z' verschwinden muss.

Nach der gemachten Voraussetzung besteht nämlich die Schicht aus einem äusseren Teil, etwa Oxydhydrat, welcher verhältnismässig leicht löslich ist, nach B'', und einem inneren Teil, etwa Oxydul, welcher schwer löslich ist, etwa nach der Linie B'. Der äussere Teil sei nach der Zeit Z gelöst (wobei B'' bestimmend ist); von dieser Zeit an löst sich der innere Teil nach B''' (parallel zu B'), so dass nach der Zeit Z' die ganze Schicht verschwunden ist.

Nunmehr wird eine erneuerte Schichtbildung wieder einsetzen (A''), d. h. eine Periodizität auftreten. Die allgemein bekannte Periodizität ähnlicher Auflösungserscheinungen — die in dieser Weise erklärt wird — spricht ja entschieden für doppelte Einwirkung vieler

Lösungen. Unter Umständen können selbstverständlich mehrere Einwirkungen gleichzeitig vorkommen.

Bei unseren Versuchen sind keine Andeutungen einer Periodizität erhalten worden; voraussichtlich hängt dies davon ab, dass bei der verdünnten Salpetersäure die Tendenz zur Schichtbildung schneller abnimmt als die H-Ionen.

Zusammenfassung.

Bei der Ätzung eines sehr homogenen Kohlenstoffstahls mit stark verdünnter Salpetersäure (0·1 % HNO_3) treten gewisse auffallende Ätzerscheinungen auf, die mit der Bildung einer teilweise schützenden („passivierenden“) Schicht in Zusammenhang stehen.

Stockholm, Metallografiska institutet.

Sept. 1928.

Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen.

IV. Mitteilung: Kolloides Aluminiumoxyd und Eisenoxyd.

Von

R. Wintgen und O. Kühn.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 28.)

Herstellung der Aluminiumoxydsole. Verhalten beim Dialysieren und Altern. Ultrafiltration. Leitfähigkeit des mizellaren Anteils. Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen. Äquivalentaggregation und Chlorverteilung. Vergleich der Zusammensetzung der Mizellen des kolloiden Aluminiumoxyds mit denen des kolloiden Chromoxyds und Eisenoxyds. Ultramikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl in den optisch auflösbaren Aluminiumoxydsolen und einigen Eisenoxydsolen. Bei den Eisenoxydsolen besteht eine einfache aber nicht extrapolationsfähige Beziehung der Molekülzahl und Zahl der Ladungen pro Teilchen zum Eisen- und Chlorgehalt der Sole. Eine anscheinend extrapolationsfähige Beziehung der Molekülzahl pro Teilchen zur Teilchenladung bzw. der Äquivalentaggregation ist sowohl bei den Eisenoxydsolen wie bei den Aluminiumoxydsolen vorhanden. Die Oberfläche der Teilchen ist ziemlich dicht mit Ladungen besetzt und zwar ist bei den Eisenoxydsolen, weniger gut bei den Aluminiumoxydsolen, die Zahl der Atome in der Oberfläche eines Teilchens, die eine Ladung tragen, nahezu konstant. Das steht in Übereinstimmung mit der Kondensatorformel, die bei grossen Teilchen eine Zunahme der Teilchenladung mit dem Quadrat des Radius verlangt.

Im Anschluss an die drei vorhergehenden Mitteilungen über alkalipeptisierte Zinnsäure[1]), kolloides Eisenoxyd[2]) und kolloides Chromoxyd[3]) soll hier über die Ergebnisse bei der Untersuchung von Aluminiumoxydsolen und kurz über weitere Messungen an Eisenoxydsolen berichtet werden. Wir versuchten zunächst nach der Methode von A. Müller[4]) für unsere Zwecke brauchbare Aluminiumoxydsole herzustellen. Aus einer 3·3 %igen Aluminiumchloridlösung wurde in der Siedehitze mit Ammoniak das Aluminium als Hydroxyd gefällt. Nachdem der Niederschlag auf einem Membranfilter abgesaugt und mit heissem Wasser schnell aber gründlich ausgewaschen war, wurde er in einen Kolben gespült und von Zeit zu Zeit mit einer geringen Menge Salzsäure versetzt, bis alles Aluminiumhydroxyd peptisiert war. Dabei

---

[1]) R. Wintgen, Z. physikal. Chem. **103**, 238. 1922. [2]) R. Wintgen und M. Biltz, Z. physikal. Chem. **107**, 403. 1923. [3]) R. Wintgen und H. Löwenthal, Z. physikal. Chem. **109**, 378. 1924. [4]) A. Müller, Z. anorgan. Chem. **57**, 312. 1908.

wurde das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Für das Gelingen dieser Versuche war es wesentlich, dass das Aluminiumhydroxyd möglichst schnell mit heissem Wasser ausgewaschen und nur unter ganz schwachem Druck filtriert wurde, da der Niederschlag sonst überhaupt nicht mehr peptisiert werden konnte. Weiter konnten wir beobachten, dass ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, der in einer 3 Liter fassenden Flasche aus Jenenser Glas sechsmal durch Dekantieren mit destilliertem Wasser ausgewaschen war, (im Gegensatz zu entsprechend gewonnenem Zinnsäureregel) nicht mehr zum Peptisieren gebracht werden konnte, da er jedenfalls zu lange gealtert hatte. Wie oben angegeben, wurden auf diese Weise zwei Sole hergestellt, die aber nicht besonders stabil waren. Das eine koagulierte nach einiger Zeit, und das andere setzte stark ab. Da ausserdem die Darstellung grösserer Mengen von Aluminiumoxydsolen, wie wir sie für unsere Untersuchungen gebrauchten, nach dieser Methode ziemlich mühselig war, versuchten wir auf eine andere Weise zum Ziele zu kommen. Zu diesem Zwecke wurden, wie früher, bei der Darstellung von Chromoxydsolen (loc. cit.) 5 bis 20 %ige wässrige Lösungen von Aluminiumchlorid (Al. chorat. cryst. Merck) unter dauerndem Umschütteln mit kleinen Mengen konzentrierten Ammoniaks versetzt. Der Niederschlag löste sich anfangs, besonders unter Eiskühlung, sehr schnell wieder auf. Sobald er anfing, sich schwerer zu lösen, wurde nicht mehr konzentriertes, sondern verdünntes Ammoniak zugegeben. Dies wurde solange fortgesetzt, bis eine kleine Menge fein verteilten Niederschlags nach längerer Zeit (etwa 6 bis 10 Stunden) sich gerade nicht mehr löste. Es war dann gewöhnlich ein milchig trübes Sol entstanden, das beim Schütteln, ähnlich wie die Chromoxydsole in diesem Zustande, einen beständigen Schaum zeigte. Mit der Zugabe von Ammoniak musste man, wenn die Lösung anfing sich zu trüben, sehr vorsichtig sein, da es leicht vorkam, dass bei einem kleinen Überschuss die ganze Lösung koagulierte. Wenn dies einmal geschah, so konnte man das Koagulat durch eine geringe Menge Aluminiumchlorid wieder in Lösung bringen. Ein derartig milchig trübes Sol wurde nun in einen Dialysator nach Marks-Neidle[1]) gefüllt und 20 bis 30 Tage in der Hitze mit destilliertem Wasser dialysiert, um das Chlor möglichst weit zu entfernen. Bei der Dialyse zeigte sich folgendes: Wenn man in der Kälte dialysierte, so wurde das anfänglich trübe Sol schon

[1]) Marks-Neidle, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1270. 1916.

nach einigen Stunden (in der Wärme erst nach 1 bis 2 Tagen) wieder vollkommen klar. Dialysierte man nun in der Kälte weiter, so blieb das Sol im Verlauf der Dialyse wasserklar. Es ging dann aber der grösste Teil des Aluminiumoxyds mit in das Dialysierwasser, weil die Teilchen jedenfall so klein waren, dass sie ungehindert durch die Poren der Pergamentmembran hindurchwandern konnten. Mit anderen und dickeren und feinporigeren Pergamentpapiersorten war ein wesentlich besseres Ergebnis auch nicht zu erzielen. Eine anfänglich 25 %ige Aluminiumlösung, die kalt dialysiert wurde, hatte nach 19tägiger Dialysierdauer nur noch einen Gehalt von 0·910 g, entsprechend 0·00890 Molen Al_2O_3 im Liter. Da das Sol wegen des zu geringen Al_2O_3-Gehalts für unsere Zwecke nicht brauchbar war, wurde der Chlorgehalt nicht ermittelt. Um aluminiumoxydreichere Sole zu erhalten, wurde eine andere, wie oben hergestellte Aluminiumchloridlösung nun zunächst 3 Tage in der Hitze, dann aber weiter kalt dialysiert. Das so erhaltene Sol enthielt trotzdem nur wenig Al_2O_3 und sehr viel Chlor. Ausserdem zeigte das Dialysierwasser den Tyndalleffekt, ein Zeichen, dass in dem Sol noch so kleine Teilchen vorhanden waren, dass sie die Membran zu durchdringen vermochten.

Wir führten nun die Dialyse vollständig in der Wärme (60 bis 80°) durch und erhielten Sole, die grössere Mengen Al_2O_3 neben sehr wenig Chlor enthielten. In dieser Beziehung besteht also ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Verhalten der Eisenoxydsole (Wintgen und Biltz, loc. cit.) bei der Dialyse. Wenn man diese sofort heiss dialysiert, tritt Koagulation ein.

Auf Grund der aus dem Vorhergehenden gewonnenen Erfahrungen ergab sich für die Herstellung der Aluminiumoxydsole folgende Arbeitsmethode:

Aluminiumchloridlösungen wurden, wie oben angegeben, portionsweise, schliesslich in Zeitabständen von ungefähr 6 Stunden unter Eiskühlung mit geringen Mengen Ammoniaks versetzt, bis eine kleine Menge fein verteilten Niederschlags (Trübung) bestehen blieb. Die so erhaltenen Aluminiumlösungen sind in Tabelle 1 unter 1 bis 15 angegeben. Die trübe Lösung kam in den Dialysator und wurde sofort in der Wärme dialysiert. Wenn sie nach 1tägiger Dialysierdauer klarer geworden war, erfolgte vor weiterer Dialyse wiederum Zugabe einer geringen Menge ganz verdünnten Ammoniaks, worauf sie sich wieder etwas stärker trübte. Dies durfte jedoch nur im Anfange der Dialyse geschehen, da man sonst leicht eine nicht mehr peptisierbare Suspen-

Tabelle 1. Übersicht über die Herstellung der Sole.

Al-Lösung	dialysiert	gealtert in Wochen	dialysiert	Sol	$\frac{Cl}{Al} \cdot 10^2$	gealtert in Wochen	dialysiert	gealtert in Wochen	Sol	$\frac{Cl}{Al} \cdot 10^2$	gealtert in Wochen	Sol	$\frac{Cl}{Al} \cdot 10^2$
1	10 Tage bei 70–80°	10	12 Tage bei 70–80°	1	5·425	17	4 Tage kalt, *S*	15	1 a	3·042			
2	9 Tage bei 50–60°	10	19 Tage 50–60°	2	8·940	16	4 Tage kalt, *S*	15	2 a	7·388			
3	32 Tage bei 70–80°			3	6·214	15	4 Tage kalt, *S*	15	3 a	4·199			
4	24 Tage bei 70–80°			4	8·994	14	4 Tage kalt, *S*	14	4 a	8·973			
5	8 Tage 70–80° dann 20 Tage 40–50°			5	12·82	13	4 Tage kalt, *S*	14	5 a	10·59			
6	2 Tage 70–80° dann 17 Tage 40° dann 3 Tage kalt, *S*			6	17·95	12	4 Tage kalt, *S*	14	6 a	12·73	14	6 b	12·73
7	15 Tage 50–60° dann 8 Tage kalt, *S*			7	14·88	8	4 Tage kalt, *S*	14	7 a	4·459	14	7 b	4·459
8	3 Tage 60–70° dann 20 Tage kalt, *S*	3	6 Tage kalt, *S*	8	29·69	8	4 Tage kalt, *S*	14	8 a	12·55	14	8 b	12·55
9	13 Tage 50–60°	3	7 Tage 40° dann 7 Tage kalt, *S*	9	13·47	6	4 Tage kalt, *S*	14	9 a	5·694	13	9 b	5·694
10	4 Tage 60–70°	3	23 Tage 50–60°	10	3·364	6	4 Tage kalt, *S*	14	10 a	0·910			
11	28 Tage 70–90°			11	0·951								
12	25 Tage 80–90°			12	0·144								
13	12 Tage 80° dann 4 Tage 30°			13	8·775	3	4 Tage kalt, *S*	13	13 a	5·789			
14	23 Tage bei 70–80°					5	4 Tage kalt, *S*	10	14 a	5·742			
15	6 Tage bei 60–70°	5	14 Tage [illegible]			4	4 Tage kalt, *S*	7	15 a	12·81			

Anmerkung zu Tabelle 1: *S* in Spalte 2 bedeutet, dass die Dialyse im Schnelldialysator, ähnlich dem von GUTBIER, HUBER und SCHIEBER[1]) angegebenen, erfolgte. Diesen bezogen wir von der Firma „Mineralchemie A.-G., Oeslau bei Coburg". Er besteht aus einem 30 cm hohen Porzellanzylinder und hat einen Durchmesser von 17 cm. In dem Zylinder befindet sich das kontinuierlich zu- und abfliessende Dialysierwasser; in dieses hängt ein Pergamentsack mit dem zu dialysierenden Sol. Mittels eines kleinen Elektromotors wird der Pergamentsack in Drehung versetzt, und in ihm rührt ein Porzellanrührer in entgegengesetzter Richtung. Hierdurch wird erreicht, dass der in dem Sol enthaltene Elektrolyt schneller in das Dialysierwasser hineindiffundiert, als bei der gewöhnlichen Dialyse. Leider konnten wir im Schnelldialysator, der sich sonst ausgezeichnet bewährte, die Sole nur kalt dialysieren, da er für Heissdialyse nicht eingerichtet war.

sion erhielt. Die Art und Dauer der Dialyse ist ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Lösungen 1, 2, 8, 9, 10 und 15 wurden nach mehrwöchentlichem Altern noch ein zweites Mal dialysiert. Die so erhaltenen Sole wurden mit 1, 2, 3 usw. bezeichnet (siehe Tabelle 1). Schliesslich wurden sämtliche Sole mit Ausnahme von Sol 11 und 12, die bald nach der Herstellung koagulierten, nochmals einer 4tägigen Dialyse im Schnelldialysator in der Kälte unterworfen und zwar nach mehrwöchentlichem Stehen (Tabelle 1). Bei Eisenoxydsolen hatte sich nämlich gezeigt (loc. cit.), dass der in den Mizellen eingeschlossene Elektrolyt, auch wenn die intermizellare Flüssigkeit durch Dialyse allmählich sehr elektrolytarm geworden war, nur verhältnismässig langsam aus den Mizellen in die intermizellare Flüssigkeit trat. Anstatt ununterbrochen zu dialysieren, ist es bequemer, das Sol zwischendurch ruhig stehen (altern) zu lassen und dann den aus den Mizellen herausgetretenen Elektrolyten durch kurze Nachdialyse zu entfernen. Nach der 4tägigen Dialyse im Schnelldialysator alterten die Sole wiederum noch einige Wochen. Die so gewonnenen Sole tragen in Tabelle 1 die Bezeichnung 1a, 2a, 3a usw. Die Sole 6b, 7b, 8b und 9b der Tabelle 1 sind durch 14 Wochen langes Altern aus den Solen 6a bis 9a entstanden.

Alle Sole sahen in der Durchsicht klar aus. In der Aufsicht waren blank Sol 8 und 10, nicht mehr ganz blank Sol 2, 6, 7, 9, 11 und 12; deutlich trüb waren 1, 3, 4 und 5; milchig die Sole 13, 14a und 15a. Dieses Aussehen der Sole steht in keinem erkennbaren Zusammenhange zu der Art ihrer Herstellung, auch nicht zu ihrem Chlorgehalt und ihrer Leitfähigkeit. Von der zeitlichen Änderung des Aussehens der Sole

[1]) GUTBIER, HUBER und SCHIEBER, Ber. 55, 1518. 1922.

soll später noch die Rede sein. Bezüglich der Dialyse sei noch erwähnt, dass diese im allgemeinen dann unterbrochen wurde, wenn eine Probe des Sols mit konz. Kaliumchloridlösung sofort koagulierte, sei es, dass sie wie bei den blanken Solen zu einer Gallerte erstarrte oder flockte. Sole, die auf *KCl*-Zusatz nicht koagulierten, enthielten noch zu viel Chlor und waren deshalb zur Untersuchung noch nicht geeignet. Andererseits musste man sich hüten, die Dialyse zu weit zu treiben, da sonst leichte spontane Koagulation eintrat. So sind z. B. die Sole 11 und 12, die relativ am wenigsten Chlor enthielten und am intensivsten mit Kaliumchloridlösung koagulierten, ungefähr 2 Wochen nach ihrer Fertigstellung zu einer Gallerte erstarrt. Vergleicht man in Tabelle 1 das Verhältnis Chlor zu Aluminium $\left(\frac{Cl}{Al}\text{ in Grammatomen}\right)$ bei den Solen 1 bis 13 mit den entsprechenden Werten der Sole 1a bis 15a, so findet man, dass bei den mittleren Solen (etwa Sol 6 bis 10) der relative Chlorgehalt am stärksten abgenommen hat. Das sind diejenigen Sole, bei denen bei der Dialyse im allgemeinen die niedrigste Temperatur angewandt wurde. Bei den Solen 6a, 7a, 8a und 9a, sowie den Solen 7b und 9b ist gegenüber den Solen 6, 7, 8 und 9 auch eine besonders starke Zunahme der Trübung eingetreten, während dies bei den anderen Solen nicht der Fall ist. Diese mittleren Sole nehmen auch noch in mancher anderen Beziehung eine Sonderstellung ein, so z. B. bezüglich der Leitfähigkeit.

Von den Solen 1 bis 13 wurden Proben beiseite gestellt und an diesen zu verschiedenen Zeiten die Leitfähigkeit des Sols gemessen. Tabelle 2 gibt die erhaltenen Werte. Wieder zeigen die Sole 6 bis 9 beim Altern den stärksten Anstieg der Leitfähigkeit. Der Grund für diese Sonderstellung scheint uns in der Herstellungsweise dieser Sole zu liegen. Bei ihnen ist während der ersten Dialyse vergleichsweise die tiefste Temperatur angewandt worden. Die Folge davon ist, dass bei ihnen nach der ersten Dialyse der Elektrolyt weniger vollständig aus dem Innern der Mizellen entfernt, vor allem auch die Hydrolyse des aufladenden Aluminiumoxychlorids (*AlOCl*) wegen der tieferen Temperatur noch nicht so weit fortgeschritten war. Bleiben nun die Sole stehen oder werden sie weiter dialysiert, so kann bei ihnen die Hydrolyse der die Ladung der Teilchen vermittelnden Moleküle (etwa *AlOCl*) noch weiter fortschreiten. Dadurch wird bei diesen Solen eine besonders starke Zunahme der Teilchenentladung stattfinden, es wird durch „langsame Koagulation“ eine Vergröberung der Teilchen ein-

Tabelle 2. **Änderung der Leitfähigkeit der Aluminiumoxydsole beim Altern.**

Nr. des Sols	Leitfähigkeit des Sols gleich nach beendigter Dialyse $\varkappa_s \cdot 10^4$	Leitfähigkeit des Sols		Leitfähigkeit des Sols	
		nach Wochen	$\varkappa_s \cdot 10^4$	nach Wochen	$\varkappa_s \cdot 10^4$
1	3·500	17	3·777	50	3·816
2	6·733	16	6·978	49	7·061
3	1·589	15	1·657	47	1·795
4	4·561	15	4·642	46	4·904
5	5·785	14	5·912	44	6·331
6	6·011	13	6·364	43	8·056
7	4·347	8	8·785	38	9·891
8	7·248	8	7·685	37	9·060
9	4·182	7	6·653	36	7·567
10	0·8901	6	0·9158	35	0·9373
13	4·580	3	5·097	31	6·676

treten, erkennbar an einer beträchtlichen Zunahme der Trübung. Die besonders grosse Zunahme der Leitfähigkeit bei diesen Solen erklärt sich durch die bei der Hydrolyse entstandene freie Salzsäure.

Zur Al-Bestimmung des Aluminiums und Chlors wurden je 20 cm³ Sol mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder vollkommen gelöst hatte. Lösung tritt um so schneller ein, je grösser das Verhältnis $\frac{Cl}{Al}$ (entsprechendes kann man auch beim Lösen von Eisenoxydsolen beobachten). Das Aluminium wurde dann weiter als Al_2O_3 gravimetrisch, das Chlor titrimetrisch nach VOLHARD bestimmt.

In den Tabellen geben m_1 und m_2 die Grammolekeln Aluminiumoxyd bzw. Grammatome Chlor im Liter Sol an.

Die Ultrafiltration der Sole geschah in derselben Weise wie in den früheren Mitteilungen. Zur Erreichung möglichst aluminiumfreier Ultrafiltrate mussten ganz dichte Kollodiumfilter benutzt werden. Von vornherein sei gleich bemerkt, dass fast alle Ultrafiltrate geringe Spuren von Aluminium enthielten, die zusammen mit wenig Ammonium-, Chlor- und vielleicht auch Wasserstoffionen die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate bedingten, worauf später noch näher eingegangen wird. Auch hier nehmen die mittleren Sole wieder eine Sonderstellung ein. Am meisten Aluminium war in den Ultrafiltraten der chlorhaltigsten Sole 8, 8a und 8b enthalten; unter Anwendung

von ganz besonders dichten Kollodiumfiltern, selbst von Ultrafeinfiltern nach ZSIGMONDY zeigten die Ultrafiltrate dieser Sole noch einen geringen Tyndalleffekt, ein Zeichen, dass etwas Kolloidsubstanz mit ins Ultrafiltrat gegangen war. Die chlorreichsten Sole enthalten also die kleinsten Teilchen und stehen, was das Durchdringungsvermögen durch Membranen angeht, schon den Kristalloiden nahe. Ähnliches wurde in den früheren Mitteilungen auch bei Chromoxydsolen festgestellt. Sol 7 und 9 lieferten sofort nach der Dialyse Ultrafiltrate ohne Tyndallkegel. Nachdem diese Sole je 4 Tage im Schnelldialysator nachdialysiert und dann noch 8 bzw. 6 Wochen (vgl. Tabelle 1) gealtert waren (jetzt Sol 7a und 9a), zeigten ihre Ultrafiltrate einen schwachen Tyndallkegel, ein Zeichen, dass durch Altern eine besonders feinteilige durchs Kollodiumfilter gehende Kolloidsubstanz entstanden war. Wahrscheinlich ist diese durch Hydrolyse des im Ultrafiltrat vorhandenen *AlOCl* entstanden. Bei weiterem noch 3 Monate längerem Altern (jetzt Sole 7b und 9b) konnte man im Ultrafiltrat dieser Sole keinen Tyndallkegel mehr beobachten, erklärlich dadurch, dass die gröberen Kolloidteilchen auf Kosten der kleineren gewachsen waren. Dass sich bei der Ultrafiltration die Zusammensetzung der Mizellen nicht ändert, konnte, ähnlich wie bei Eisenoxyd- und Chromoxydsolen (loc. cit.), insofern bestätigt werden, als abgesehen von den ersten Fraktionen (bei denen infolge des im Innern des Ultrafiltrationsapparats noch haftenden destillierten Wassers die Leitfähigkeit geringer war), die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate einen konstanten Wert annahm. Erst wenn das Sol sehr eingeengt und stark abgesaugt wurde, trat eine Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Auf eine bisher vielleicht noch nicht genügend beobachtete Fehlerquelle bei der Ultrafiltration, die sich aber erst im Laufe der Untersuchungen herausstellte, soll später noch eingegangen werden.

Die Messung der Leitfähigkeit der Sole und ihrer Ultrafiltrate geschah in der üblichen Weise und zwar, wie auch alle übrigen Messungen, bei 25·0°. Die so erhaltenen Werte finden sich in den Tabellen unter $\varkappa_s$ und $\varkappa_i$; die Differenz $\varkappa_s - \varkappa_i = \varkappa_m$ ist dann die Leitfähigkeit des mizellaren Anteils.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen wurde bei den Solen 1 bis 13 wie in den vorhergehenden Untersuchungen nach der Methode von GALECKI im U-Rohr bestimmt. Überschichtet wurde mit einer Kaliumchloridlösung von der Leitfähigkeit des zu untersuchenden Sols.

Das Potentialgefälle von Elektrode zu Elektrode betrug gewöhnlich um 50 Volt. Es zeigte sich, dass die Grenze Sol—Überschichtungsflüssigkeit im Anodenraum langsamer wanderte als im Kathodenraum; im Anodenraum wurde zudem die Wanderungsgeschwindigkeit immer geringer, die Grenze blieb aber vollkommen scharf. Im Kathodenraum blieb keine scharfe Grenze bestehen, manchmal hatte es den Anschein, als ob sich beim Wandern ein langsam fortschreitender Wirbel vom Sol loslöste und in die Überschichtungsflüssigkeit träte, auf jeden Fall trat im Kathodenschenkel nach kurzer Zeit Koagulation ein. Gewöhnlich wurde nun, sobald das Sol anfing zu koagulieren, umgepolt. Dann zeigte sich aber nach kurzer Zeit dieselbe Unstimmigkeit im anderen Schenkel (jetzt ebenfalls Kathodenschenkel). Es wurde nach Möglichkeit das Mittel aus der Wanderungsgeschwindigkeit im Anoden- und Kathodenraum genommen, ein genaues Ablesen (alle 10 Minuten) aber war wegen der unscharfen Grenzen nicht möglich. Die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit der Sole 1 bis 13 im Leitfähigkeitsmass, die mit u bezeichnet sind (siehe Tabelle 4), können daher nur unter Vorbehalt angeführt werden.

Zur exakten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit verwandten wir später bei den Versuchen 1a bis 15a und 6b bis 9b unpolarisierbare Elektroden (Cu—$CuSO_4$-Lösung), die durch KCl-Agar-Heber mit dem Apparat von Galecki verbunden wurden[1]). Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dass niemals während der Versuche Koagulationserscheinungen, weder im Anoden- noch im Kathodenschenkel, beobachtet wurden. Die Grenzen waren immer scharf und gut zu sehen, besonders bei den trüben Solen. Die Ablesung bei den klaren Solen war nur möglich, wenn die Grenzfläche Sol—Überschichtungsflüssigkeit mit dem durch eine Linse gesammelten Licht einer Bogenlampe (am besten schräg von oben) beleuchtet wurde. Dann hob sich durch den nur im Sol auftretenden Tyndalleffekt die Grenze zwischen Sol und Überschichtungsflüssigkeit scharf ab. Da die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzflächen in den Schenkeln nicht immer genau gleich war (im Kathodenschenkel wanderte das Sol gewöhnlich etwas schneller), so wurde aus der Wanderungsgeschwindigkeit im Anoden- und Kathodenschenkel das Mittel genommen (siehe Tabelle 3). Dasselbe Mittel fanden wir ebenfalls, wenn wir umpolten und das Sol

---

[1]) Einzelheiten siehe O. Kühn, Über die kolloiden Lösungen des Aluminiumoxyds. Diss. Köln 1928.

Tabelle 3.
Beispiel einer Wanderungsgeschwindigkeitsmessung von Sol 1a.

Sol unverdünnt

Zeit	Stand links	Differenz links	Differenz rechts	Stand rechts	Volt	
	+			–		Wanderung vor dem Umpolen
8^{30}	7·45			7·20	75·0	links rechts
8^{40}	7·58	0·13	0·14	7·06	75·0	0·63 cm 0·85 cm
8^{50}	7·67	0·22	0·28	6·92	75·0	(in 60 Minuten)
9^{00}	7·78	0·33	0·40	6·80	75·0	u = 33·32 u = 45·06
9^{10}	7·86	0·41	0·55	6·65	75·1	u im Mittel 39·19
9^{20}	7·98	0·53	0·69	6·51	75·0	
9^{30}	8·08	0·63	0·85	6·35	75·0	
umgepolt						Wanderung nach dem Umpolen
	–			+		
9^{31}	8·08			6·35	75·0	links rechts
9^{41}	7·94	0·14	0·13	6·48	75·0	0·71 cm 0·78 cm
9^{51}	7·82	0·26	0·25	6·60	75·0	(in 60 Minuten)
10^{01}	7·71	0·37	0·38	6·73	75·0	u = 37·46 u = 41·25
10^{11}	7·60	0·48	0·52	6·87	75·0	u im Mittel 39·35
10^{21}	7·48	0·60	0·65	7·00	75·0	
10^{31}	7·37	0·71	0·78	7·13	75·0	

Sol verdünnt (10 cm³ Sol + 30 cm³ H_2O)

Zeit	Stand links	Differenz links	Differenz rechts	Stand rechts	Volt	
	+			–		Wanderung vor dem Umpolen
11^{40}	7·42			7·60	75·0	links rechts
11^{50}	7·55	0·13	0·14	7·46	75·0	0·70 cm 0·76 cm
12^{00}	7·67	0·25	0·27	7·33	75·0	(in 60 Minuten)
12^{10}	7·78	0·36	0·39	7·21	75·0	u = 37·13 u = 40·30
12^{20}	7·87	0·45	0·50	7·10	75·0	u im Mittel 38·71
12^{30}	7·99	0·57	0·64	6·96	75·0	
12^{40}	8·12	0·70	0·76	6·84	75·0	
umgepolt						Wanderung nach dem Umpolen
	–			+		
12^{41}	8·12			6·84	75·0	links rechts
12^{51}	8·00	0·12	0·13	6·97	75·0	0·72 cm 0·76 cm
1^{01}	7·88	0·24	0·25	7·09	75·0	(in 60 Minuten)
1^{11}	7·75	0·37	0·38	7·22	75·0	u = 38·08 u = 40·30
1^{21}	7·64	0·48	0·54	7·38	75·0	u im Mittel 39·19
1^{31}	7·51	0·61	0·64	7·48	75·0	
1^{41}	7·40	0·72	0·76	7·60	75·0	

zurückwandern liessen. Weiterhin konnten wir beobachten, dass die Unterschiede in der Verschiebung der Grenzflächen im Anoden- und Kathodenschenkel um so kleiner ausfielen, je verdünnter die Sole waren. Daher wurden konzentrierte Sole, bei denen oft die beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten in beiden Schenkeln voneinander etwas abwichen, kurz vor dem Versuch mit der zwei- bis vierfachen Menge destillierten Wassers verdünnt. In diesem Falle wurde natürlich mit einer *KCl*-Lösung von der Leitfähigkeit des verdünnten Sols überschichtet. Die so gefundenen Werte (vgl. Tabelle 3, Sol verdünnt) für die Wanderungsgeschwindigkeit im Anoden- und Kathodenraum stimmten gut überein und waren auch gleich den oben erwähnten Mittelwerten für die Wanderungsgeschwindigkeit der unverdünnten Sole.

In Tabelle 4 sind die aus den experimentellen Bestimmungen ermittelten Werte für die Sole 1 bis 13, 1a bis 15a und 6b bis 9b zusam-

Tabelle 4.

Sol	$\frac{Cl}{Al}$	m_1	m_2	$\varkappa_s \cdot 10^3$	$\varkappa_i \cdot 10^3$	u_m
1	0·05425	0·06830	0·00741	0·3500	0·0922	(22·3)
2	0·08940	0·06781	0·01212	0·6733	0·1536	(28·3)
3	0·06214	0·01629	0·00203	0·1589	0·0280	(30·4)
4	0·08994	0·03933	0·00708	0·4561	0·0616	(29·2)
5	0·1282	0·04297	0·01102	0·5785	0·1398	(36·0)
6	0·1795	0·01605	0·00576	0·6011	0·1045	(26·5)
7	0·1488	0·02869	0·00854	0·4347	0·2295	(27·3)
8	0·2969	0·01192	0·00708	0·7248	0·6089	(40·6)
9	0·1347	0·02309	0·00622	0·4182	0·0744	(34·0)
10	0·03364	0·02497	0·00168	0·08901	0·0258	(34·2)
11	0·00951	0·00920	0·00018	0·01363	0·00773	(24·3)
12	0·00144	0·03640	0·00011	0·02846	0·00619	(31·3)
13	0·08775	0·05631	0·00988	0·4580	0·2752	(47·3)
1a	0·03042	0·05694	0·00346	0·2395	0·0712	39·1
2a	0·07388	0·04437	0·00656	0·4298	0·1394	46·5
3a	0.04199	0·01619	0·00136	0·1364	0·0184	39·7
4a	0·08973	0·03562	0·00639	0·3871	0·0526	40·6
5a	0·1059	0·03767	0·00798	0·4627	(0·0573)	41·3
6a	0·1273	0·01526	0·00389	0·4827	(0·2279)	42·8
7a	0·04459	0·02534	0·00226	0·2830	(0·2256)	44·6
8a	0·1255	0·01159	0·00291	0·3681	(0·3150)	40·8
9a	0·05694	0·02118	0·00241	0·3238	(0·2550)	39·7
10a	0·00910	0·01908	0·00035	0·03675	(0·0113)	50·3
13a	0·05789	0·05073	0·00587	0·3482	(0·1910)	45·4
14a	0·05742	0·04907	0·00563	0·3725	0·1649	44·0
15a	0·1281	0·03739	0·00958	0·5707	(0·2356)	46·7
6b	0·1273	0·01526	0·00389	0·4957	0·3433	42·8
7b	0·04459	0·02534	0·00226	0·2973	0·2094	44·6
8b	0·1255	0·01159	0·00291	0·3794	(0·3136)	40·8
9b	0·05694	0·02118	0·00241	0·3326	0·2470	39·7

mengestellt. Die u-Werte der Sole 1 bis 13, sowie die $\varkappa_i$-Werte bei denjenigen a-Solen und bei Sol 8b, die sich (wie wir später sehen werden) als fehlerhaft erwiesen, sind eingeklammert.

Aus den Werten der Tabelle 4 ergibt sich ebenso wie bei den früheren Mitteilungen für die Normalität der Al_2O_3-Sole bzw. die Konzentration der kompensierenden Chlorionen

$$n_m = [Cl_k^-] = \frac{1000\varkappa_m}{u_m + v_m}, \tag{1}$$

wo v_m die Wanderungsgeschwindigkeit des Cl^- (75·5) bedeutet.

Die Äquivalentaggregation berechnet sich dann aus der Leitfähigkeit zu

$$A_L = \frac{m_1(u_m + v_m)}{1000\varkappa_m}. \tag{2}$$

Für die intermizellare Flüssigkeit gilt entsprechend

$$n_i = \frac{1000\,\varkappa_i}{(u_i + v_i)} = [Cl_i^-]. \tag{3}$$

Nach der Darstellung der Sole war zu erwarten, dass die intermizellare Flüssigkeit als Elektrolyt höchstwahrscheinlich Ammoniumchlorid enthielt. Da $\Lambda_\infty^{NH_4Cl} = 148{\cdot}9$, so müsste sein $1000\varkappa_i = n \cdot 148{\cdot}9$, wenn mit n der Chlorgehalt der Ultrafiltrate bezeichnet wird; er wurde bestimmt bei den Solen der Tabelle 5; durch Einsetzen in die letzte Gleichung ergeben sich die in derselben Tabelle angeführten berechneten Werte. Man sieht, dass die für $\varkappa_i$ berechneten Werte mit denen für $\varkappa_i$ gemessenen recht gut übereinstimmen, zumal, wenn man berücksichtigt, dass mit den verfügbaren geringen Mengen Ultrafiltrats der Chlorgehalt manchmal wenig genau bestimmt werden konnte. Nach diesen Resultaten zu schliessen, sollte man annehmen, dass der Elektro-

Tabelle 5.

Nr. des Sols	$\varkappa_i \cdot 10^3$ berechnet aus dem Cl-Gehalt	$\varkappa_i \cdot 10^3$ gemessen
4a	0·04	0·05260
8a	0·30	0·3150
13a	0·18	0·1910
14a	0·16	0·1649
15a	0·22	0·2356
6b	0·34	0·3433
8b	0·31	0·3136
9b	0·24	0·2470

lyt in der intermizellaren Flüssigkeit NH_4Cl sei. Zur Sicherheit prüften wir aber auch noch die Ultrafiltrate mit NESSLERS Reagenz kolorimetrisch auf ihren Ammoniakgehalt. Dabei ergab sich überraschenderweise, dass bedeutend weniger NH_4^+-Ionen vorhanden waren, als Cl-Ionen. Es müssen sich also ausser den NH_4^+-Ionen noch andere, ungefähr ebenso schnell wandernde Kationen in der intermizellaren Flüssigkeit befinden. Es konnte festgestellt werden, dass in den einzelnen Ultrafiltraten noch relativ beträchtliche Mengen Aluminium vorhanden waren, wahrscheinlich in Form von AlO^+-Ionen oder den Ionen anderer basischer Chloraluminiumsalze; diesen kommt dann jedenfalls annähernd dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit zu wie den NH_4^+-Ionen.

Aus $[Cl_m^-]$ und $[Cl_k^-]$ ergibt sich die Konzentration der in den Mizellen eingeschlossenen Chlorionen zu

$$[Cl_e^-] = m_2 - [Cl_i^-] - [Cl_k^-]. \tag{4}$$

Die Konzentration der im ganzen zur Mizelle gehörigen Chlorionen beträgt dann

$$[Cl_m^-] = [Cl_k^-] + [Cl_e^-]. \tag{5}$$

Mit B_L bezeichnen wir, wie früher, die Grammatome Cl, welche von einem Äquivalentaggregatgewicht oder A_L-Molen kolloiden Aluminiumoxyds eingeschlossen werden und mit ihm zur Kathode wandern. Wie in den früheren Mitteilungen gezeigt, ist

$$B_L = \frac{(m_2 - [Cl_i^-]) \cdot A_L}{m_1} - 1. \tag{6}$$

Es wurde nun weiter die fällende Wirkung der Aluminiumoxydsole auf Zinnsäuresole ermittelt in Fortsetzung der Untersuchungen von WINTGEN und LÖWENTHAL[1]), wo sich ergab, dass kolloides Chromoxyd und entgegengesetzt geladene kolloide Zinnsäure in äquivalenten Mengen sich gegenseitig ausfällen; die Normalität eines Chromoxydsols n_1 lässt sich also mit einem Zinnsäuresol bekannter Normalität n_2 durch eine Art Titration bestimmen, wo die Lage des Äquivalenzpunktes durch die Volumteile der beiden Sole a_1 und a_2 bestimmt ist; es muss sein $n_1 \cdot a_1 = n_2 \cdot a_2$. Bei der gegenseitigen Fällung von Aluminiumoxydsolen und Zinnsäuresolen stimmte bei den vorher erwähnten Solen die aus der Leitfähigkeit (wie oben angegeben) ermittelte

---

[1]) ROBERT WINTGEN und HANS LÖWENTHAL, Zum Mechanismus der gegenseitigen Fällung von Kolloiden. Z. physikal. Chem. **109**, 391. 1924.

Tabelle 6.

Sol	1a	3a	7b	1	9b	14a	2a	2	4a	6b
$\frac{Cl}{Al}$	0·03042	0·04199	0·04459	0·05425	0·05694	0·05742	0·07388	0·08940	0·08973	0·1273
m_1	0·05694	0·01619	0·02534	0·06830	0·02118	0·04907	0·04437	0·06781	0·03562	0·01526
m_2	0·00346	0·00136	0·00226	0·00741	0·00241	0·00563	0·00656	0·01212	0·00639	0·00389
$\varkappa_s \cdot 10^3$	0·2395	0·1364	0·2973	0·3500	0·3326	0·3725	0·4298	0·6733	0·3871	0·4957
$\varkappa_i \cdot 10^3$	0·0712	0·0184	0·2094	0·0922	0·2470	0·1649	0·1394	0·1536	0·0526	0·3433
$\varkappa_m \cdot 10^3$	0·1683	0·1180	0·0879	0·2578	0·0856	0·2076	0·2904	0·5197	0·3345	0·1524
$\frac{\varkappa_m \cdot 10^3}{m_1}$	2·956	7·290	3·469	3·775	4·042	4·232	6·544	7·664	9·390	9·987
u	39·1	39·7	44·6	22·3	39·7	44·0	46·5	28·3	40·6	42·8
v	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5	75·5
Λ	114·6	115·2	120·1	97·82	115·2	119·5	122·0	103·8	116·1	118·3
A_L	38·77	15·80	34·62	25·92	28·50	28·24	18·64	13·54	12·37	11·84
B_L	1·031	0·207	0·166	1·577	0·013	1·603	1·362	1·214	1·096	0·231
$[Cl_i^-]$	0·000478	0·000124	0·001406	0·000619	0·001658	0·001107	0·000936	0·001032	0·000353	0·002305
$[Cl_k^-] = n$	0·001468	0·001024	0·000732	0·002635	0·000743	0·001738	0·002380	0·005008	0·002880	0·001288
$[Cl_e^-]$	0·00152	0·00021	0·00012	0·00416	0·00001	0·00279	0·00324	0·00608	0·00316	0·00030
$[Cl_m^-]$	0·00298	0·00124	0·00085	0·00679	0·00075	0·00452	0·00562	0·01109	0·00604	0·00159
% Cl_i^-	13·81	9·12	62·20	8·35	68·80	19·66	14·27	8·51	5·52	59·23
% Cl_k^-	42·43	75·30	32·39	35·56	30·83	30·86	36·28	41·32	45·07	33·12
% Cl_e^-	43·75	15·59	5·41	56·08	0·37	49·47	49·44	50·17	49·41	7·64
% Cl_m^-	86·19	90·88	37·80	91·65	31·20	80·34	85·73	91·49	94·48	40·77

Normalität mit der aus der Fällung erhaltenen nur bei Sol 1, 2, 1a, 2a, 3a, 4a, 14a, 6b, 7b, 9b gut überein, wie gemeinsam mit ENGELMANN[1]) nachgewiesen werden konnte. Hierüber soll demnächst ausführlich berichtet werden. Unseren weiteren Betrachtungen haben wir nur die Messungen an diesen Solen zugrunde gelegt.

In Tabelle 6 sind die nach Gleichung (1) bis (6) berechneten Werte zusammengestellt.

Man sieht, dass (mit Ausnahme von Sol 3a) mit steigendem Verhältnis $\frac{Cl}{Al}$ die relative spezifische Leitfähigkeit $\frac{\varkappa_m \cdot 10^3}{m_1}$ ansteigt, infolgedessen die Äquivalentaggregation abnimmt. Ähnliches fand sich auch bei Chromoxydsolen (siehe III. Mitteilung). Bei den Eisenoxydsolen[2]) ist bei zunehmendem Verhältnis $\frac{Cl}{Fe}$ ebenfalls die Tendenz eines Anstiegs der relativen spezifischen Leitfähigkeit und des Sinkens der Äquivalentaggregation vorhanden, jedoch nicht in dem Masse wie bei den Chromoxyd- und Aluminiumoxydsolen.

In der Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Wertes A_L, der Äquivalentaggregation, von dem Verhältnis $\frac{Cl}{Al}$, $\frac{Cl}{Cr}$ und $\frac{Cl}{Fe}$ der besseren Übersicht halber in Logarithmen aufgetragen[3]). Man sieht hier deutlich die grosse Ähnlichkeit der Aluminiumoxyd- und Chromoxydsole, deren Werte ungefähr auf einer gemeinsamen Geraden liegen. Mit grosser Annäherung gilt:

$$\left.\begin{aligned} &\log A_L = -0{\cdot}707 \cdot \log \frac{Cl}{Al} + 0{\cdot}44 \\ \text{bzw.}\quad &\log A_L = -0{\cdot}707 \cdot \log \frac{Cl}{Cr} + 0{\cdot}44. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Bei den Eisenoxydsolen liegt der Wert der Äquivalentaggregation bei demselben relativen Chlorgehalt beträchtlich höher. Das Eisenoxyd hat also eine grössere Neigung zur Kolloidbildung als die beiden anderen Oxyde, denn mit derselben Menge Cl^--Ionen lassen sich mehr

---

[1]) HERMANN ENGELMANN, Zur Einwirkung kolloider Metalloxyde auf Gelatine usw. Diss. Köln 1928. [2]) Siehe II. Mitteilung; ferner R. WINTGEN und M. VÖHL, Über die Einwirkung von kolloidem und semikolloidem Eisenoxydul auf wässrige Gelatinelösungen. Kolloid-Ztschr. **42**, 144. 1927. [3]) Auch die Werte zweier Fe_2O_3-Sole von DUCLAUX (J. chim. phys. **7**, 405. 1909) sind mit in die Figuren eingezeichnet.

Fe_2O_3-Moleküle als Al_2O_3 und Cr_2O_3-Moleküle zu einem stabilen kolloiden System zerteilen. Das steht in bester Übereinstimmung damit, dass es leichter gelingt, Fe_2O_3-Sole als Cr_2O_3- und Al_2O_3-Sole herzustellen.

In Tabelle 6 sehen wir, dass die Mizellen der Aluminiumoxydsole 6b, 7b und 9b sehr wenig eingeschlossenes Chlor enthalten. Diese Sole wurden, wie schon erwähnt, längere Zeit kalt dialysiert. Bei dem fast $^3/_4$jährigen Altern dieser Sole ist nun jedenfalls die Hauptmenge

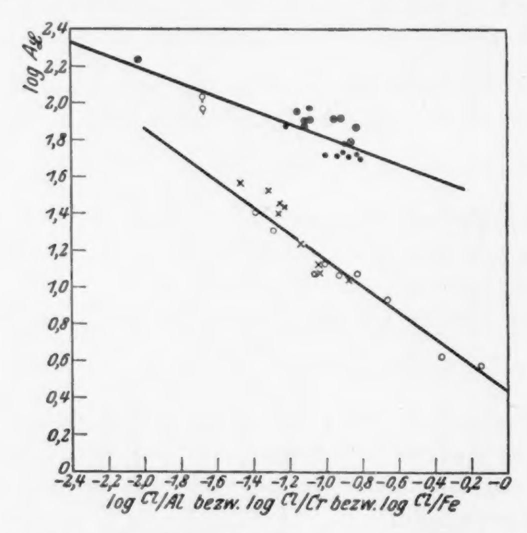


Fig. 1. × Al_2O_3-Sole (Wintgen und Kühn). ○ Cr_2O_3-Sole (Wintgen und Löwenthal). ● Fe_2O_3-Sole (Wintgen und Biltz). ⊗ Fe_2O_3-Sole (Wintgen und Vöhl). ♀ Fe_2O_3-Sole (Duclaux).

des eingeschlossenen Chlors aus den Mizellen in die intermizellare Flüssigkeit diffundiert, was, worauf wir schon oben (S. 141) hinwiesen, ein starkes Nachtrüben und eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge hatte. Gleich nach der Herstellung dieser Sole (als Sol 6, 7 und 9) konnten wir feststellen, dass sie ungefähr ebensoviel eingeschlossenes Chlor enthielten, wie die Sole, die heiss dialysiert wurden, also rund 50 %. Die abnorm kleinen Werte für Prozent Cl_i bei diesen Solen sind daher auf ihre besondere Herstellungsart, d. h. durch kalte Dialyse und sehr langes Altern zurückzuführen. Die heiss dialysierten Aluminiumoxydsole enthalten gewöhnlich, wie die Chromoxydsole, rund 50 % eingeschlossenes Chlor, während bei den Eisen-

Tabelle 7.

Sole	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3
% Cl_i	von 8·35 bis 60·80	von 2·47 bis 34·2	von 0·40 bis 3·16
% Cl_k	„ 30·86 „ 75·30	„ 19·40 „ 49·04	„ 4·52 „ 32.54
% Cl_e	„ 0·37 „ 56·08	„ 43·56 „ 69·6	„ 65·00 „ 93·78

oxydsolen der grösste Teil des Chlors, rund 90%, eingeschlossen ist. In Tabelle 7 sind die äussersten Grenzwerte für das intermizellare, kompensierende und eingeschlossene Chlor bei den Al_2O_3-, Cr_2O_3- und Fe_2O_3-Solen in Prozenten angegeben. Mit dem relativ grossen Chlorgehalt der Mizellen des kolloiden Eisenoxyds (Prozent Cl_e^- gewöhnlich rund 90) mag es zusammenhängen, dass die Eisenoxydsole relativ am leichtesten darstellbar sind. Im Innern der Eisenoxydmizellen bleibt gewissermassen immer ein Vorrat an Chlor enthalten (z. B. als HCl oder $FeOCl$), der bei weiterem Dialysieren durch Nachdiffundieren an die Oberfläche der Mizelle diese aufgeladen erhält.

Bei Bogenlichtbeleuchtung liess sich nur Sol 14a auszählen, die anderen Sole zeigten neben sehr wenig grossen Teilchen deutlich einen unauflösbaren Amikronenkegel. Bei Anwendung von Sonnenlicht gelang es, von den übrigen Solen auch noch die Sole 1a, 13a, 7b, 9b sauber aufzulösen; bei den anderen verblieb auch hier ein unauflösbarer Amikronenkegel. Gleichzeitig wurde, worüber schon kurz berichtet[1]), die Gelegenheit wahrgenommen, auch einige der gemeinsam mit M. Vöhl dargestellten und analysierte Eisenoxydsole, nämlich Sol 7, 8, 9, 10 (in der eben zitierten Arbeit als Sol 13, 10, 14, 15 bezeichnet) bei Sonnenlicht auszuzählen, die bei Bogenlicht ebenfalls einen unauflösbaren Amikronenkegel gaben. Sol 1 und 2 waren schon gemeinsam mit Vöhl bei Bogenlicht ausgezählt worden. Bezeichnet man mit m_1, wie oben, die Mole Eisenoxyd bzw. Aluminiumoxyd, mit t die Teilchenzahl pro Liter Sol, mit N die Avogadrosche Zahl, so ist die Zahl der Moleküle Eisenoxyd bzw. Aluminiumoxyd pro Teilchen

$$\mu = \frac{m_1 N}{t}, \tag{8}$$

die Zahl der Eisenatome bzw. Aluminiumatome pro Teilchen

$$2\mu = \bar{\mu} = \frac{[Fe]N}{t} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[Al]N}{t}, \tag{9}$$

[1]) R. Wintgen, Zur Teilchenladung bei Kolloiden. Kolloid-Ztschr. 40, 300. 1926.

wo $[Fe]$ bzw. $[Al]$ die Grammatome Eisen bzw. Aluminium pro Liter Sol. Ferner ist, wenn n die Normaltiät des Sols bedeutet, die Zahl der Elementarquanten pro Teilchen

$$Q = \frac{n \cdot N}{t}. \tag{10}$$

Tabelle 8 bringt die Ergebnisse an sämtlichen bisher ausgezählten Solen, geordnet nach steigenden Werten $\frac{Cl}{Fe}$ bzw. $\frac{Cl}{Al}$. Wie ersichtlich, nehmen die $\bar{\mu}$- und Q-Werte[1]) stetig ab mit wachsenden Werten $\frac{Cl}{Fe}$ bzw. $\frac{Cl}{Al}$. Nur das Sol O von WINTGEN und BILTZ fällt heraus: vielleicht hängt das damit zusammen, dass es auf eine etwas andere Weise wie die übrigen Eisenoxydsole hergestellt worden ist; wahrscheinlich ist dieses Sol im Gegensatz zu den übrigen Eisenoxydsolen sehr lange kalt dialysiert worden. (In der Arbeit von WINTGEN und BILTZ finden sich hierüber keine Angaben.)

Zwischen Q und $\frac{Cl}{Fe}$ besteht die lineare Beziehung

$$Q = A - B\frac{Cl}{Fe} = \frac{A[Fe] - B[Cl]}{[Fe]}, \text{ wo } A = 72887;\ B = 549170. \tag{11}$$

Tabelle 8 zeigt die gute Übereinstimmung der nach dieser Formel berechneten Werte mit den gefundenen. Entsprechend ergibt sich, da $\frac{\bar{\mu}}{Q} = \frac{[Fe]}{n}$,

$$\bar{\mu} = \frac{A \cdot [Fe] - B[Cl]}{n}. \tag{12}$$

Dass die Beziehungen (11) und (12) auch über das dieser Untersuchung zugrunde liegende Konzentrationsgebiet hinaus gelten, ist sehr unwahrscheinlich; denn schon für den Wert $\frac{Cl}{Fe} = 0{\cdot}13272$ wird $Q = 0$. Darüber hinaus müsste Q sogar negativ werden, aber Sol 7 und 8 von WINTGEN und BILTZ (loc. cit.) und Sol 11 von WINTGEN und VÖHL (loc. cit.) mit den $\frac{Cl}{Fe}$-Werten 0·1354, 0·1451 und 0·1427 enthielten positiv geladene Mizellionen, wie aus ihrer kathodischen Wanderung hervorging. Einen weiteren Gültigkeitsbereich hat wahr-

[1]) Die Q- und $\bar{\mu}$-Werte sind auf soviel Ziffern abgerundet, wie etwa der Genauigkeit der Auszählung entspricht.

scheinlich eine Beziehung, welche man erhält, wenn man log Q in Abhängigkeit von log $\bar{\mu}$ aufträgt (siehe Fig. 2). Es ergibt sich mit guter Annäherung eine Gerade entsprechend der Gleichung

$$\log Q = -0{\cdot}38038 + 0{\cdot}70676 \log \bar{\mu}. \tag{13}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für log Q sind in Tabelle 8 den gefundenen gegenübergestellt. Unter der Voraussetzung, dass diese Gleichung eine Extrapolation ausserhalb des untersuchten

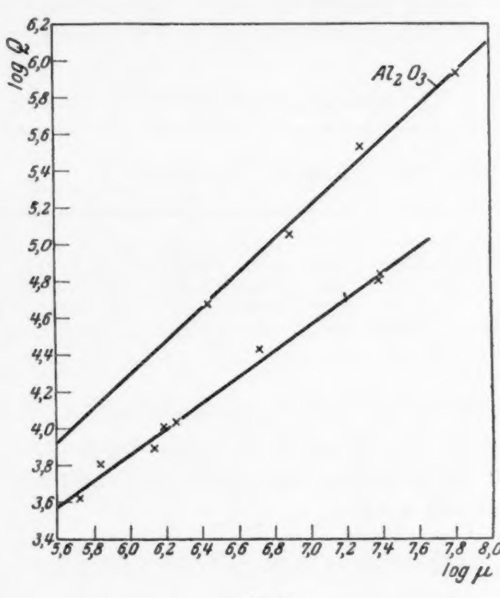


Fig. 2.

Gebietes zulässt, ergäbe sich für $\bar{\mu} = 3$ der Wert $Q = 1$ (genauer 0·905). Ein Teilchen mit drei Atomen *Fe* würde also ein Elementarquantum tragen, was sich versinnbildlichen liess durch

$$\boxed{Fe_2O_3}\, FeO^+;$$

doch darf man hierbei nicht ausseracht lassen, dass dies Ergebnis durch geringe Änderungen der, wenn auch durch Ausgleichrechnung gefundenen Konstanten der Gleichung (13) stark beeinflusst wird. Aus der Geraden durch beispielsweise die beiden äussersten Punkte von Fig. 2 erhält man für $\bar{\mu} = 3$ den Wert $Q = 0{\cdot}76$.

Tabelle 8. Eisenoxydsole.

	$\frac{Cl}{Fe} \cdot 10^3$	$[Fe]$	$[Cl] \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3$	$t \cdot 10^{-15}$	$Q \cdot 10^{-3}$		$\bar{\mu} \cdot 10^{-5}$		$\log Q$		O_1
						gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
1 W. u. V.	—	0·1996	—	0·536	5·07	64	—	238	—	4·81	4·84	5·9
2 W. u. V.	8·57	0·3058	2·620	0·8539	7·53	69	68	246	244	4·84	4·84	5·9
0 W. u. B.	60·5	0·2918	1·763	1·92	114	10	40	15	60	4·01	4·00	6·6
7 W. u. V.	81·08	0·2010	16·29	1·053	23·1	28	28	53	54	4·43	4·37	6·2
8 W. u. V.	109·8	0·2094	23·0	1·245	71·4	11	13	18	21	4·03	4·04	6·5
9 W. u. V.	118·8	0·2642	31·38	1·553	120	7·8	7·6	13	13	3·89	3·95	6·6
4 W. u. B.	123·6	0·5324	65·68	5·06	471	6·5	5·0	6·9	5·3	3·81	3·75	6·8
10 W. u. V.	125·7	0·2080	26·14	1·674	240	4·2	3·9	5·3	4·8	3·62	3·66	6·8

Aluminiumoxydsole.

	$\frac{Cl}{Al} \cdot 10^3$	$[Al]$	$[Cl] \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3$	$t \cdot 10^{-15}$	$Q \cdot 10^{-3}$ gef.	$\mu \cdot 10^{-5}$ gef.	$\log Q$		O_1
								gef.	ber.	
1a W. u. K.	30·42	0·1139	3·46	1·468	1·04	856	664	5·93	5·96	0·87
7b W. u. K.	44·59	0·05068	2·26	0·732	3·96	112	77·5	5·05	5·10	1·52
9b W. u. K.	56·94	0·04236	2·41	0·743	9·35	48	27·4	4·68	4·68	1·99
14a W. u. K.	57·41	0·09814	5·63	1·738	3·12	338	191	5·53	5·46	1·20
13a W. u. K.	57·89	0·10146	5·87	—	2·21	—	278	—	—	1·09

Bei den untersuchten Aluminiumoxydsolen ist im Gegensatz zu den Eisenoxydsolen eine lineare Beziehung entsprechend (11) und (12) nicht erkennbar; wohl aber ist auch hier $\log Q$ entsprechend (13) eine lineare Funktion von $\log \bar{\mu}$

$$\log Q = -1{\cdot}2896 + 0{\cdot}92689 \log \bar{\mu}. \tag{14}$$

Tabelle 8 und Fig. 2 zeigt die gute Übereinstimmung der hiernach berechneten mit den gefundenen Werten.

Schreiben wir Gleichung (13) bzw. (14) in der allgemeinen Form

$$\log Q = C + D \log \bar{\mu} \quad \text{oder} \quad \log\left(\frac{nN}{t}\right) = C + D \log\left(\frac{[Fe]N}{t}\right), \tag{15}$$

so folgt daraus

$$t = \frac{n^{\frac{1}{1-D}}}{[Fe]^{\frac{D}{1-D}}} \cdot N \cdot 10^{\frac{C}{D-1}}. \tag{16}$$

Unter Einsetzung der Zahlenwerte ergibt sich für die Eisenoxydsole

$$t = 1{\cdot}201 \cdot 10^{25} \frac{n^{3{\cdot}4102}}{[Fe]^{2{\cdot}4102}}. \tag{17}$$

Prüft man die Gültigkeit dieser Beziehung mit den Werten der Tabelle 8, so erhält man stellenweise sehr schlechte Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen t-Werten, was zunächst überrascht, da (17) aus der erprobten Gleichung (15) abgeleitet; beispielsweise ergibt sich bei Versuch 7 (WINTGEN und VÖHL)

$$\log Q_{\text{gef.}}\ 4{\cdot}43 \qquad t_{\text{gef.}}\ 23{\cdot}1 \cdot 10^{15}$$

$$\log Q_{\text{ber. nach (15)}}\ 4{\cdot}37 \qquad t_{\text{ber. nach (16)}}\ 40{\cdot}3 \cdot 10^{15}.$$

Das rührt daher, dass ein relativ kleiner Fehler in n schon einen beträchtlichen Fehler in t hervorruft (ein Fehler von 5 % in n bewirkt einen Fehler von 16 % in t).

Aus Gleichung (16) folgt ferner

$$\bar{\mu} = 10^{\frac{C}{1-D}} \left(\frac{[Fe]}{n}\right)^{\frac{1}{1-D}} = 0{\cdot}050447 \left(\frac{[Fe]}{n}\right)^{3{\cdot}4102}. \tag{18}$$

$$Q = 10^{\frac{C}{1-D}} \left(\frac{[Fe]}{n}\right)^{\frac{D}{1-D}} = 0{\cdot}050447 \left(\frac{[Fe]}{n}\right)^{2{\cdot}4102}. \tag{19}$$

Auch hier sind aus entsprechendem Grunde manchmal beträchtliche Abweichungen vorhanden, wie aus der folgenden Zusammenstellung der gefundenen und der nach (18) berechneten Werte von $\bar{\mu}$ hervorgeht.

		2 W.u.V.	0 W.u.B.	7 W.u.V.	8 W.u.V.	9 W.u.V.	4 W.u.B.	10 W.u.V.
$\bar{\mu} \cdot 10^{-5}$	gef.	246	15	53	18	13	6·9	5·3
	ber.	258	40	30	20	20	4·0	7·0

Analog ergibt sich für die Aluminiumoxydsole

$$\bar{\mu} = 2{\cdot}295 \cdot 10^{-18} \left(\frac{Al}{n}\right)^{13{\cdot}678}. \tag{20}$$

$$Q = 2{\cdot}295 \cdot 10^{-18} \left(\frac{Al}{n}\right)^{12{\cdot}678}. \tag{21}$$

Statt $\frac{[Fe]}{n}$ bzw. $\frac{[Al]}{n}$ könnte man natürlich auch $2A_L$ schreiben.

Wenn $\bar{\mu}$ Fe-Atome in einem Teilchen vorhanden sind, so liegen an der Oberfläche des Teilchens

$$\left(\frac{3\,\bar{\mu}}{4\,\pi}\right)^{2/3} \cdot 4\,\pi \text{ Atome } Fe\,^{1)}.$$

[1]) Dies und das folgende gilt natürlich nur bei einer grossen Zahl von Fe-Atomen in einem Teilchen.

Diese tragen die Q-Ladungen. Eine Ladung entfällt also auf

$$O_K = \frac{\left(\frac{3\bar{\mu}}{4\pi}\right)^{2/3} \cdot 4\pi}{Q}. \qquad (22)$$

Atome Fe in der Oberfläche des Teilchens. Mit Gleichung (13) ergibt sich

$$O_K = 11{\cdot}611 \cdot \mu^{-0{\cdot}04009}. \qquad (23)$$

Da $\bar{\mu}^{-0{\cdot}04009}$ mit $\bar{\mu}$ wenig veränderlich ist, so folgt, dass die Zahl der Eisenatome in der Oberfläche eines Teilchens, die eine Ladung tragen, ziemlich konstant sein muss. Die nach (23) berechneten Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 8, ebenso die aus der für die Aluminiumoxydsole gültigen Gleichung

$$O_K = 94{\cdot}204 \cdot \bar{\mu}^{-0{\cdot}26022} \qquad (24)$$

berechneten Werte für O_k.

Danach ist also die Oberfläche der Teilchen ziemlich dicht mit Ladungen besetzt und zwar bei den Aluminiumoxydsolen dichter als bei den Eisenoxydsolen. Je grösser die Teilchen werden, um so enger muss die Oberfläche mit Ladungen besetzt sein, damit die Sole stabil bleiben.

Wir haben gesehen, dass O_k bei unseren Versuchen in erster Annäherung als konstant angesehen werden kann. Dann geht aus Gleichung (22) hervor, dass Q, die Zahl der Ladung pro Teilchen, proportional $\bar{\mu}^{2/3}$. Machen wir die Voraussetzung, dass das Volumen v der Teilchen proportional $\bar{\mu}^{2/3}$ zunimmt, so wächst Q proportional $v^{2/3}$. Also

$$Q = K\left(\frac{4}{3}\, r^3 \pi\right)^{2/3},$$

wo r den Radius der Teilchen bedeutet, vereinfacht $Q = K_1 r^2$.

Das würde übereinstimmen mit den Forderungen der auf Grund der v. Helmholtzschen Doppelschichttheorie aufgestellten Kondensatorformel

$$Q = \frac{\zeta D v (r + \delta)}{\delta},$$

die bei grossen Teilchen, wo δ gegen r vernachlässigt werden kann, übergeht in

$$Q = \frac{\zeta D}{\delta} r^2 = \text{const}\, r^2. \qquad (25)$$

Da der Radius der Eisenoxydteilchen wegen ihres unbekannten Wassergehalts nicht feststellbar ist, lässt sich vorläufig nicht prüfen, ob $K_1 = \frac{\zeta D}{\delta}$.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kondensatorformel würde sich nach (25) mit $\delta = 5\,\mu\mu$; $D = 81$; $\zeta = 0{\cdot}07$ Volt, für die schwächst geladenen Eisenoxydteilchen mit 4000 Elementarquanten ein Radius von rund 70, für die stärkst geladenen mit 70000 Ladungen ein Radius von 300 $\mu\mu$ ergeben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Gewährung von Mitteln bei der Ausführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Köln, Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität.

Bücherschau.

„Kapillarität und Oberflächenspannung", von G. Bakker. Band VI des Handbuchs der Experimentalphysik von W. Wien und F. Harms. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Brosch. M. 42.—, geb. M. 44.—.

Die Physik der Grenzflächen im weitesten Sinne des Wortes ist in neuester Zeit ein besonders wichtiger, sowie auch erfolgreicher Gegenstand der Forschung gewesen. Lange Zeit war beim Studium der Eigenschaften von reinen Flüssigkeiten und Lösungen das Hauptaugenmerk allein auf die räumlich verteilten Kräfte gerichtet. Die Besonderheiten derjenigen Kräfte, die an den Flächen sich kundgeben samt den aus ihnen sich ableitenden Erscheinungen traten für gewöhnlich in den Hintergrund. Dieses ist zunächst verständlich, da ja der Beitrag, den die zuletzt genannten Erscheinungen zu den allgemeinen Problemen der reinen Flüssigkeiten und Lösungen beisteuern, relativ gering ist. Dieses wird sofort anders, sobald die Dimensionen der Grenzflächen so weit über das übliche Mass hinauswachsen, wie dieses z. B. bei den Systemen der Kolloidchemie der Fall ist. Dazu treten naturgemäss noch diejenigen Fälle von besonderem Interesse, wo in Hinsicht auf ein bestimmtes Problem allein die Grenzfläche mit ihren Kräften für seine Lösung in Betracht kommt. Auch das Gebiet derartiger Probleme hat in neuester Zeit ausserordentlich an Bedeutung und Umfang zugenommen. Es muss daher den Herausgebern dieses Handbuches besonderer Dank gewusst werden, dass sie in einem geschlossenen Bande dieses Gesamtgebiet, das gewissermassen zwischen Hydrodynamik und Thermodynamik steht, im Zusammenhang zur Darstellung bringen liessen. Dadurch war es möglich, sonst weit auseinanderliegende Dinge geschlossen und einheitlich zu behandeln. Verf. hat dem Werk auch einen dementsprechend grosszügigen Umriss gegeben, wozu er als einer derjenigen Forscher, die an dem Ausbau der van der Waalsschen Kapillaritätstheorie wesentlichen Anteil haben, besonders berufen war. Bei seiner Darstellung geht er von den hydrodynamischen Grundlagen aus, und zwar von dem speziellen Fall des Gleichgewichts. So sind die ersten Abschnitte dem hydrostatischen Problem gewidmet. Er weist dabei die Unzulänglichkeit nach, die in den Voraussetzungen der Theorien von Laplace und Gauss stecken. Besonders zeigt er, dass zwischen hydrostatischem Druck, Kohäsion und kinetischem Druck (Stossdruck) nicht immer scharf unterschieden wurde, was ja nach Lage der Dinge auch nicht gut möglich war. Auch weist er auf die Notwendigkeit der Unterscheidung zwischen Gesamtenergie und freier Energie hin, die man dort noch nicht findet. Es wird danach das Gesetz von Pascal erörtert bzw. die Abweichungen davon in der Kapillarschicht. Es folgt die Darlegung der Theorien von Laplace, Gauss und Neumann, sowie deren Verallgemeinerung. Das 4. Kapitel behandelt die Gestalt der Kapillarfläche. Das 5. Kapitel bringt die Methoden zur Bestimmung der Kapillarkonstanten von Flüssigkeiten und zwar die zur Ermittlung ihres statischen, sowie auch ihres dynamischen Wertes. Das 6. Kapitel behandelt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, sowie den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit anderen Grössen. Im 7. Kapitel findet man die Resultate der Konstantenbestimmungen, zusammenfassende Tabellen für reine Flüssigkeiten und auch Lösungen. Im 8. Kapitel wird die Oberflächenspannung fester Stoffe

behandelt, im 9. Kapitel folgen spezielle Betrachtungen über das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf. Das 10. Kapitel bringt die Thermodynamik der Kapillarschicht. Das 11. Kapitel behandelt den Einfluss der Verunreinigung von Flüssigkeitsoberflächen, Ölschichten usw. Im 12. Kapitel sind die Untersuchungen über Ölschichten von LANGMUIR, HARKINS und ADAM zu finden. Im 13. Kapitel werden die dünnen Lamellen behandelt. Im 14. Kapitel folgt schliesslich die Darlegung der Kapillaritätstheorien unter Zugrundelegung kontinuierlichen Übergangs zwischen Flüssigkeit und Dampf. Hier werden die Theorien von FUCHS, RAYLEIGH, VAN DER WAALS und BAKKER dargelegt. Aus dieser Aufzählung ergibt sich, mit welcher Grosszügigkeit der Verf. das umfangreiche Stoffmaterial zu dem vorliegenden Werke aufgebaut hat. Die Durchführung ist ebenfalls von bemerkenswerter Sorgfalt. Obwohl, wie bereits bemerkt, im 6. Kapitel der Zusammenhang der Oberflächenspannung mit anderen Grössen behandelt wird, unterlässt Verf. die Darstellung der Zusammenhänge mit den elektrokapillaren Erscheinungen. Das mag seinen Grund darin haben, dass diese Dinge innerhalb des Gesamthandbuchs eine gesonderte Darstellung erfahren sollen, doch wäre wenigstens ein Hinweis auf diesen Gegenstand dem Werke zur Vervollständigung sicher dienlich gewesen; denn auch rein logisch gehörte ein Hinweis in diesen Zusammenhang. Das Werk muss als ein sehr gründliches durchaus empfohlen werden. *G. Ettisch.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der Abhandlung von J. N. STRANSKI:

„Zur Theorie des Kristallwachstums",

Z. physikal. Chem. **136**, Heft 3/4, S. 259 bis 268 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 263, Zeile 6 von oben, muss es Abtrennungsarbeit heissen und nicht Abstossungsarbeit.

In der zweiten Fussnote auf S. 275/76 muss (für grosse Werte von a)

$$\varDelta \varphi = \frac{0{\cdot}048\, e^2}{\delta} \text{ sein anstatt } \frac{0{\cdot}095\, e^2}{\delta}.$$

Bezüglich der Verwendung der Gleichungen dortselbst. Da derartige Gleichungen zur Aussage über die Stabilität von nur solchen Flächen angewendet werden können, bei welchen durch ein hinreichend langsames Auflösen und Aufbauen die Flächengestaltung geändert wird, so ist deren Anwendung auch auf Flächen (110) und (111) nicht statthaft, denn, wie ich inzwischen eingesehen habe, trifft diese Voraussetzung nicht mehr zu, sobald a die Länge von einigen Ionenabständen erreicht hat. Deshalb wird der praktisch stabile Zustand ebenfalls schon erreicht sein, wenn a nur einige Ionenabstände beträgt, also noch viel früher als in der letzten Zeile auf S. 263 gesagt ist.

In der Abhandlung von E. GÜNTELBERG und E. SCHIÖDT

Über den mittleren Aktivitätskoeffizienten usw.

Z. physikal. Chem. **135**, 393 bis 443. 1928, ist folgendes zu berichtigen:

S. 396, Zeile 17 von unten: statt f_{C_2O} lies f_{CO_2}.

S. 413, Zeile 4 von unten: statt $E_0(m)$ lies $E_0^{(m)}$.

S. 418, Zeile 9 von oben: statt $r = \frac{f_{CO_3}}{f_{Cl}^3}$ lies $r = \frac{f_{CO_3}}{f_{Cl}^2}$.

S. 418, Zeile 11 von unten: vor Die Arbeit von A. B. HASTINGS usw. lies Note während der Korrektur.

S. 421, Zeile 3 von oben: statt Wasserstoffpotential lies Wasserstoffionenpotential.

S. 429, Zeile 7 von oben: statt Kohlensäure lies Benzoesäure.

In der Abhandlung von P. P. KOSAKEWITSCH

„Oberflächenspannung und Solvatation in Salzlösungen",

Z. physikal. Chem. **136**, Heft 3/4. 1928 ist folgendes zu berichtigen:

Tabelle 1, Seite 196 — in CH_3OH $a_{LiCl} = 1{\cdot}80$; in C_2H_5OH $a_{LiCl} = 0{\cdot}71$ und $b_{LiCl} = 1{\cdot}28$ für $N_{\text{Salz}} \geqq 3{\cdot}0$.

Tabelle 3, Seite 198 — bei $N_{C_2H_5OH} = 13{\cdot}76$ $a_{LiCl} = 0{\cdot}24$ $b_{LiCl} = -8{\cdot}75$ für $N_{\text{Salz}} \geqq 11{\cdot}0$; bei $N_{C_2H_5OH} = 21{\cdot}17$ $a_{LiCl} = 0{\cdot}24$ $b_{LiCl} = -5{\cdot}0$ für $N_{\text{Salz}} \geqq 5{\cdot}0$; bei $N_{C_2H_5OH} = 46{\cdot}32$ $a_{LiCl} = 0{\cdot}24$ $b_{LiCl} = -0{\cdot}60$ für $N_{\text{Salz}} \geqq 2{\cdot}5$; bei $N_{C_2H_5OH} = 100{\cdot}0$ $a_{LiCl} = 0{\cdot}71$ $b_{LiCl} = 1{\cdot}28$ für $N_{\text{Salz}} \geqq 3$.

In Figuren der genannten Abhandlung sind dagegen die richtigen *a*- und *b*-Werte eingetragen.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.



Benedicks und Sederholm

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

P

ABE
RUM
RUHI
DEB
FOE
BINGI
HAH
HER
HEID
WALI
DRES
TASC
BERL
SIEG
THIE
WEG

LEI